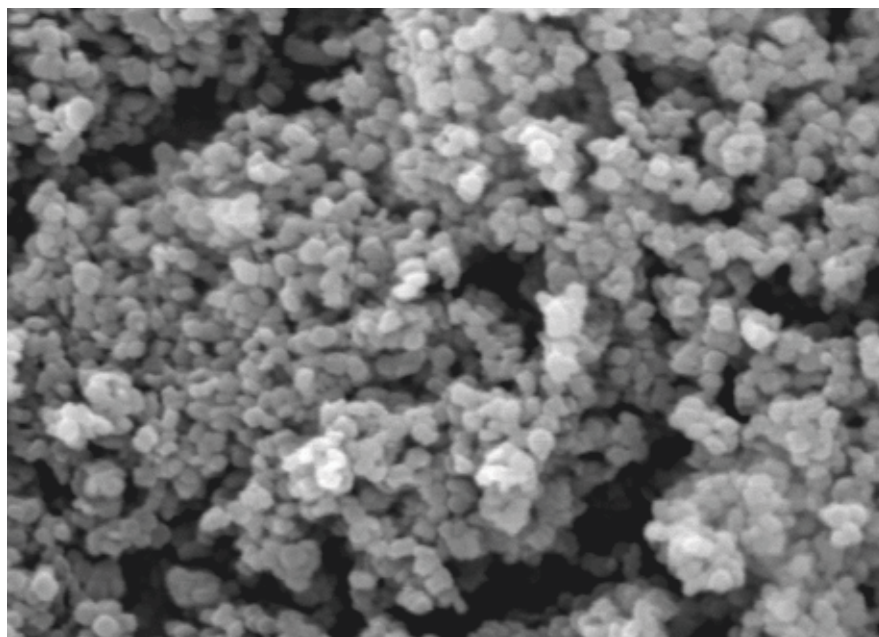


DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA  
INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE SEVILLA



*TESIS DOCTORAL*

*ESTUDIO DEL SISTEMA  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  EN PROCESOS  
DE ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE ÓXIDOS DE  
NITRÓGENO*

*José Jorge Morales Domingo  
Sevilla, MMIV*









*Estudio del Sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en Procesos de Eliminación Catalítica de Óxidos de Nitrógeno*



*ESTUDIO DEL SISTEMA  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  EN PROCESOS DE ELIMINACIÓN  
CATALÍTICA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO*

*Memoria presentada por el Licenciado José Jorge Morales Domingo, con objeto de  
aspirar al título de Doctor en Ciencias Químicas.  
Sevilla, Diciembre 2004.*



*Fdo.: José Jorge Morales Domingo*

*Los Directores de la Tesis Doctoral*



*Prof. Dr. D. Alfonso Caballero Martínez  
Profesor Titular de Química Inorgánica  
Universidad de Sevilla*



*Inv. Dr. D. Juan Pedro Espinós Manzorro  
Investigador Científico del CSIC  
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla.*

*Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales  
Universidad de Sevilla – Consejo Superior de Investigaciones Científicas*



*Esta Tesis Doctoral fue defendida el cuatro de marzo de dos mil cinco en el Salón de Actos del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, ante el Tribunal presidido por el Dr.D.Vicente Rives Arnau, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca; los vocales Dr.D.Agustín Rodríguez González-Elípe, Profesor de Investigación del CSIC; Dr.D.Enrique Rodríguez Castellón, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Málaga; Dr.D.Manuel Ocaña Jurado, Investigador Científico del CSIC; y como secretario el Dr.D.José Antonio Navío Santos, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla; obteniendo la máxima calificación de Sobresaliente Cum Laude por unanimidad.*



## AGRADECIMIENTOS

*Esta Memoria se ha logrado gracias al trabajo realizado durante un largo periodo. Como es de suponer, en el curso de la misma, he contraído muchas deudas de gratitud. Quisiera por tanto expresar mi agradecimiento a todos los que han colaborado en la confección de la misma, en primer lugar a mis directores, Alfonso Caballero Martínez y Juan Pedro Espinós Manzorro. A Agustín Rodríguez González Elípe, director del Grupo de Investigación “Superficies, Interfases y Capas Finas”, e investigador responsable del proyecto de investigación “Capas finas en forma de membranas con aplicaciones para la eliminación catalítica de contaminación gaseosa y como sensores de gases (ref.: Mat97-0689)”, que junto con el proyecto “Desarrollo y puesta a punto de sistemas catalíticos de bajo coste para la eliminación de gases contaminantes (ref.: 1fd97-0692-c02-01)”, ambos financiados por la CICYT\*, han aportado el soporte económico para la realización del presente trabajo y en los cuales se enmarca el mismo. A Manuel Ocaña Jurado, por su colaboración en la síntesis del óxido de circonio en polvo utilizado como soporte de los catalizadores estudiados†, así como por su ayuda en la obtención de los termogramas de estos materiales. A María Inmaculada Rosa Cejudo, por su asistencia durante la diálisis del óxido de circonio. A María Isabel Márquez Moulin, Pablo Gordillo Striehl y Ana Belén, por su ayuda en la obtención de buena parte de los espectros de transmisión en el infrarrojo. A Teresa Cristina Rojas Ruiz, por su colaboración en la obtención de las fotografías de los materiales estudiados mediante microscopia electrónica de transmisión. A María del Carmen Jiménez de Haro, por su ayuda en la obtención de las fotografías de microscopia electrónica de barrido y en las medidas de fluorescencia de rayos X. A Enrique Jiménez Roca, por su asistencia durante la obtención de las fotografías ópticas y en la confección del dispositivo de electroforesis de grandes chapas. A Antonio Macías Pérez, por su ayuda durante la adquisición de parte de los espectros XPS. A Juan Pedro Holgado Vázquez, por su ayuda en la puesta en marcha del equipo para el análisis de la actividad catalítica, así como su cesión desinteresada del programa con el que se han transformado los ficheros de los espectros XPS a formato ASCII, y con el que se ha realizado la calibración en energía, e igualmente por el análisis de factores de los espectros XANES. A Ginés González de la Bandera y Juan Pedro Holgado Vázquez, por su ayuda durante la obtención de los espectros XAS. A James A. Anderson, por su colaboración y ayuda durante mi estancia en el Departamento de Química Física e Inorgánica de la Universidad de Dundee (Escocia), donde tuve la oportunidad de iniciarme en la espectrometría de absorción infrarroja por reflectancia difusa y la detección quimioluminiscente de NO<sub>x</sub>. A Antonio García Delgado, por haberme asistido durante la puesta a punto del reactor catalítico de reflujo, así como durante la adquisición de los datos obtenidos con el mismo. A Ginés González de la Bandera, por su ayuda durante el di-*

---

\* Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología.

† En la portada se puede observar una microfotografía obtenida por microscopia electrónica de barrido del catalizador CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> con un contenido en cobre del 3% en masa (~13.000 aumentos).

seño y puesta a punto del equipo de métodos térmicos programados (DTP, TPR, RTP). A María Isabel Márquez Moulin y Fco. Javier Guerle González por su ayuda en la obtención de parte de los datos de quimisorción presentados. A Santiago Morales Domingo por la resolución de los sistemas de ecuaciones no lineales necesarios para calcular la fracción molar de los gases NO, NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en función de la temperatura. A José Carlos Rivero Cabello y Rafael Álvarez Romo por su asistencia con los problemas informáticos.

También quisiera agradecer a todos aquellos que aunque no han participado directamente en la confección de esta memoria, si lo han hecho de otro modo no menos importante. A Jim Anderson, Belén Bachiller Baeza, Dan Rosenberg, Andrew Potter, Richard Baker y Mercedes Pozuelo Rubio por el paréntesis caledonio, y a todos los participantes del "30<sup>th</sup> Fribush Meeting" celebrado en los incomparables parajes del "Loch Tay". A Irina Dimitrova, Flora María Carrera López, José Luis Hueso Martos, Catalina Mansilla Sánchez, Raúl Pozas Bravo, Ana Isabel Martín Concepción, M<sup>a</sup> del Rosario Sánchez Rodríguez, Ana Isabel Becerro Nieto, Ana Carmen Perdigón Aller, María Dolores Alba Carranza, Gerardo Colón Ibáñez, María Jesús Sayagués de la Vega, María Inmaculada Rosa Cejudo, María del Carmen Hidalgo López, Said El-Mrabet, Padmanabha Reddy Ettireddy, Juan Carlos Sánchez López y Ángel Barranco Quero, así como a todos los becarios de investigación que participaron en la organización del congreso ECASIA'99, a los cuales agradezco su encomiable actitud durante las muchas horas que hemos pasado juntos en el Instituto. A Coralma, Virgen de los Reyes y Mar del Plata.

Por otro lado quisiera agradecer de manera muy especial a Santiago Morales Domingo, Francisca Méndez Martín, Ana María Cordon Rodríguez, María Isabel Márquez Moulin, Ginés González de la Bandera, Elena López Navarrete, Cristina Fernández Ramos, Alberto Knox, Jacob Hodar Padial, Ana Belén Rejón Montero, María del Carmen Perálvarez Gutiérrez, Consuelo Ramos Mielgo, Antonio Javier Ortiz Villodres, José Torres Hernández, David Ruiz Sánchez, Emilio Pérez García y Elena Jimeno Lecina, que haciendo gala de una gran generosidad, me han hecho soportables estos años, ayudándome en distintos aspectos sin los que hubiese sido imposible dadas las circunstancias, concluir este trabajo.

Por supuesto a mis padres José Morales Durán y María Domingo Orihuela, y a mi hermano Santiago que han soportado pacientemente mi dilatada tesis, a los cuales debo más de lo que aquí se pueda decir, y a los que dedico cariñosamente todo este esfuerzo.

No quisiera olvidarme de todos aquellos que por un descuido mío no aparecen en estos agradecimientos, así como muchas personas que a través del tiempo me han alentado con sus imperecederos consejos, y hacer mención especial de todo el personal de Servicios del Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja, los cuales ejercen una labor callada pero no poco importante, el mentarlos a todos sería imposible.

J.J.M.D.  
Diciembre, 2004



*El yo brilla en el espacio mediante el conocimiento.*

*Los Upanishads.*

*En algún rincón lejano del centelleante universo  
desparramado en innumerables sistemas solares,  
hubo una vez un astro en el que animales inteli-  
gentes inventaron el conocimiento. Fue el segundo  
más orgulloso y engañoso de la “historia del mun-  
do”, aunque sólo un segundo. Tras breves instan-  
tes, el astro se heló, y los listos animales tuvieron  
que morir. Alguien podría inventar una fábula así  
y no habría ilustrado suficientemente cuán lasti-  
moso, sombrío y fugaz es el intelecto humano den-  
tro de la naturaleza, qué excepción tan arbitraria y  
carente de sentido es la inteligencia en medio del  
universo; hubo eternidades en las que ésta no exis-  
tía; y cuando haya terminado de nuevo, nada  
habrá tenido lugar.*

*F. Nietzsche*



*In Memoriam*  
*Roberto Morales Domingo*  
*Francisco Domingo Orihuela*  
*1928-2000*



# ÍNDICE GENERAL

<b>Primera Sección: Introducción y Generalidades</b>	
<b>Capítulo I. Eliminación catalítica de los óxidos de nitrógeno.</b>	<b>23</b>
I.1. Introducción.	23
I.2. Los óxidos de nitrógeno como contaminantes atmosféricos. Origen de las emisiones.	28
I.3. Daños ecológicos y para la salud humana producidos por los óxidos de nitrógeno.	32
I.4. Legislación para el control de las emisiones de NO <sub>x</sub> .	34
I.5. Tecnologías de control de las emisiones de NO <sub>x</sub> .	35
I.5.1. Descomposición Catalítica de NO <sub>x</sub> (CD).	39
I.5.2. Reducción Catalítica Selectiva de NO <sub>x</sub> (SCR).	40
I.5.2.1. SCR con amoníaco (NH <sub>3</sub> -SCR), o urea como reductores.	42
I.5.2.2. SCR con hidrocarburos como reductores (HC-SCR).	47
I.5.2.2.1. Las zeolitas como catalizadores de HC-SCR.	48
I.5.2.2.2. Óxidos metálicos soportados, como catalizadores de HC-SCR.	54
I.6. Resumen y Objetivos de la presente memoria.	61
<b>Segunda Sección: Parte Experimental</b>	
<b>Capítulo II. Materiales, Métodos y Técnicas Experimentales.</b>	<b>65</b>
II.1. Reactivos.	65
II.2. Síntesis del óxido de circonio.	66
II.3. Síntesis de los sistemas catalíticos en polvo CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> .	67
II.4. Deposición electroforética sobre acero austenítico del sistema catalítico CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> .	68
II.5. Preparación de modelos de CuO <sub>x</sub> depositado en ZrO <sub>x</sub> (m-CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>x</sub> ) y grafito (Cu/grafito).	70
II.6. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).	71
II.7. Difracción de rayos X.	76
II.8. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).	77
II.9. Microscopia electrónica de barrido (SEM).	78
II.10. Termogravimetría (TG), y análisis térmico diferencial (ATD).	78
II.11. Microelectroforesis y espectroscopia de fotocorrelación.	79
II.12. Técnicas de fisisorción y quimisorción de gases.	80
II.13. Reactor catalítico de flujo atmosférico.	82
II.14. Reactor catalítico de reflujo.	86
II.15. Métodos térmicos programados: desorción, reducción y reactividad (DTP, TPR, RTP).	87
II.16. Espectrometría de masas.	90
II.17. Espectroscopia de absorción en el Infrarrojo (FT-IR).	92
II.18. Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS).	93
II.19. Análisis de Factores.	97
<b>Tercera Sección: Resultados</b>	
<b>Capítulo III. Caracterización fisicoquímica de los sistemas ZrO<sub>2</sub> y CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>.</b>	<b>101</b>
III.1. Introducción.	101
III.2. Caracterización del óxido de circonio.	102
III.2.1. Estabilización microestructural del ZrO <sub>2</sub> .	102
III.2.2. Caracterización de la superficie del ZrO <sub>2</sub> .	108
III.3. Caracterización del sistema catalítico CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> .	110
III.3.1. Preparación del sistema CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> .	110
III.3.2. Análisis microestructural del sistema CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> .	114
III.3.3. Estudio de la dispersión del cobre en el sistema CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> .	115
III.3.4. Estudio por XAS del cobre en el sistema CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> .	123
III.3.5. Estudio por TPR de la reducibilidad del cobre en el sistema CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> .	125
III.4. Caracterización del sistema CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> /acero.	128
III.5. Resumen y Conclusiones.	130

<b>Capítulo IV. Actividad catalítica de los sistemas <math>ZrO_2</math> y <math>CuO_x/ZrO_2</math> en los procesos de eliminación de <math>NO_x</math> ...</b>	<b>133</b>
IV.1. Introducción.....	133
IV.2. Estudio de la actividad catalítica de los sistemas $ZrO_2$ y $CuO_x/ZrO_2$ .....	137
IV.2.1. Descomposición Catalítica de $NO$ .....	138
IV.2.2. Reducción Catalítica de $NO$ con hidrocarburos.....	140
IV.2.3. Reducción Catalítica Selectiva de $NO$ con hidrocarburos.....	150
IV.3. Estabilidad catalítica del sistema $CuO_x/ZrO_2$ .....	157
IV.3.1. Efecto de la presencia de agua en las prestaciones catalíticas del sistema $CuO_x/ZrO_2$ .....	158
IV.4. Influencia de la $V_{espacial}$ y la concentración de reactivos sobre la actividad de $CuO_x/ZrO_2$ .....	161
IV.5. Deposición del sistema $CuO_x/ZrO_2$ en placas de acero. Estudio de la actividad catalítica.....	165
IV.6. Resumen y Conclusiones.....	169
<b>Capítulo V. Estudio de los procesos de adsorción de <math>NO</math>, <math>O_2</math> y <math>C_2H_2</math> en los sistemas <math>ZrO_2</math> y <math>CuO_x/ZrO_2</math>.....</b>	<b>173</b>
V.1. Introducción.....	173
V.2. Estudio por desorción térmica programada de la interacción de $ZrO_2$ con $NO$ y $NO/O_2$ .....	178
V.3. Estudio por desorción térmica programada de la interacción de $CuO_x/ZrO_2$ con $NO$ y $NO/O_2$ .....	182
V.4. Estudio por reactividad térmica programada del sistema $CuO_x/ZrO_2$ , con $NO$ y $CH_4$ .....	186
V.5. Estudio Infrarrojo de la interacción de $ZrO_2$ con mezclas de $NO$ , $O_2$ e hidrocarburos.....	190
V.5.1. Estudio de la interacción de la superficie de $ZrO_2$ con $NO$ .....	191
V.5.2. Estudio de la interacción de la superficie de $ZrO_2$ con $NO/O_2$ .....	200
V.5.3. Estudio de la interacción de la superficie de $ZrO_2$ con hidrocarburos.....	202
V.6. Estudio Infrarrojo de la interacción de $CuO_x/ZrO_2$ con mezclas de $NO$ , $O_2$ e hidrocarburos.....	209
V.6.1. Estudio de la interacción de la superficie de $CuO_x/ZrO_2$ con $NO$ .....	209
V.6.2. Estudio de la interacción de la superficie de $CuO_x/ZrO_2$ con $NO/O_2$ .....	212
V.6.3. Estudio de la interacción de la superficie de $CuO_x/ZrO_2$ con hidrocarburos.....	214
V.7. Resumen y Conclusiones.....	224
<b>Capítulo VI. Estudio XPS y XAS del estado fisicoquímico del <math>Cu</math> en <math>CuO_x/ZrO_2</math> en condiciones de reacción....</b>	<b>231</b>
VI.1. Introducción.....	231
VI.2. Características XPS de partículas de $Cu$ , $Cu_2O$ y $CuO$ soportadas en $ZrO_2$ .....	236
VI.2.1. Sistema laminar $Cu/Zr$ .....	236
VI.2.2. Sistemas laminares $Cu_2O/ZrO_2$ y $CuO/ZrO_2$ .....	239
VI.2.3. Diagramas de estado químico para el sistema $CuO_x/ZrO_2$ .....	243
VI.2.4. Aplicación del diagrama de estado químico en la deposición de $Cu$ sobre $ZrO_2$ .....	245
VI.2.5. Aplicación del diagrama de estado químico en muestras pulverulentas $CuO_x/ZrO_2$ .....	248
VI.3. Determinación por XPS del estado de oxidación del $Cu$ en sistemas catalíticos $CuO_x/ZrO_2$ .....	250
VI.3.1. Reactividad de las especies $Cu^{2+}$ frente a tratamientos térmicos reductores.....	251
VI.3.2. Reactividad de las especies $Cu^+$ frente a tratamientos térmicos con $NO$ .....	255
VI.3.3. Estado químico del cobre bajo exposición a mezclas de $NO$ e hidrocarburos.....	257
VI.4. Estudio XPS de la interacción $Cu/C$ en relación con la actividad de sistemas $CuO_x/ZrO_2$ .....	261
VI.5. Estudio XAS del sistema $CuO_x/ZrO_2$ en condiciones de reacción.....	269
VI.5.1. Estudio del estado químico del cobre tras los tratamientos con metano.....	269
VI.5.2. Estudio del estado químico del cobre tras los tratamientos con propano.....	275
VI.5.3. Estudio del estado químico del cobre tras los tratamientos con propeno.....	279
VI.6. Resumen y Conclusiones.....	282

## Cuarta Sección: Conclusiones

<b>Capítulo VII. Discusión y Conclusiones. ....</b>	<b>289</b>
VII.1. Discusión.....	289
VII.2. Conclusiones.....	304

## Bibliografía

<b>Capítulo VIII. Bibliografía.....</b>	<b>309</b>
---	------------

## ACRÓNIMOS USADOS EN EL TEXTO

AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i> , Espectroscopia de Electrones Auger
ATD	Análisis Térmico Diferencial
BET	Brunnauer, Emmett y Teller
C.E.	Coficiente Estequiométrico
CD	<i>Catalytic Descomposition</i> , Descomposición Catalítica
CN	Condiciones Normales (1 atm y 0°C)
CR	<i>Catalytic Reduction</i> , Reducción Catalítica
DTP	Desorción Térmica Programada
E.C.	Energía Cinética
E.E.	Energía de Enlace
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Analysis</i> , Análisis Químico por Energías Dispersivas de Rayos X
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> , Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones
EPD	<i>Electrophoretic Deposition</i> , Deposición Electroforética
ESRF	<i>European Synchrotron Radiation Facility</i> , Instalación Europea de Radiación Sincrotrón
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i> , Estructura Fina de la Absorción de Rayos X Extendida
FTIR	<i>Fourier Transform Infra Red</i> , Espectroscopia de Absorción Infrarroja por Transformada de Fourier
HC	Hidrocarburo
LEIS	<i>Low Energy Ion Scattering</i> , Dispersión de Iones de Baja Energía
PIE	Punto Isoeléctrico
RHEELS	<i>Reflection High Energy Electron Loss Spectroscopy</i> , Espectroscopia de Pérdida de Electrones de Alta Energía por Reflexión
RPES	<i>Resonant Photoemission Spectroscopy</i> , Espectroscopia de Fotoemisión Resonante
RTP	Reactividad Térmica Programada
SCR	<i>Selective Catalytic Reduction</i> , Reducción Catalítica Selectiva
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> , Microscopia Electrónica de Barrido
TCD	<i>Termic Conductivity Detector</i> , Catarómetro o Detector de Conductividad Térmica
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> , Microscopia Electrónica de Transmisión
TG	Termogravimetría
TGD	Termogravimetría Derivada
TPR	<i>Temperature Programmed Reduction</i> , Reducción Térmica Programada
UHV	<i>Ultra High Vacuum</i> , Ultra Alto Vacío
UPS	<i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i> , Espectroscopia Fotoelectrónica Ultravioleta
XAES	<i>X-ray excited Auger Electron Spectroscopy</i> , Espectroscopia de Electrones Auger Excitados con Rayos X
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i> , Estructura Cercana al Borde de Absorción de Rayos X
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> , Espectroscopia de Absorción de Rayos X
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> , Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> , Difracción de Rayos X





# SECCIÓN I

## INTRODUCCIÓN Y GENERALIDADES

### I. Eliminación Catalítica de los Óxidos de Nitrógeno

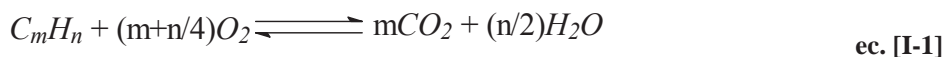


# Capítulo I. Eliminación catalítica de los óxidos de nitrógeno.

## 1.1. Introducción.

El tema de la presente memoria se encuentra relacionado con uno de los principales problemas ambientales que acucian a la humanidad, el cambio de la composición de la atmósfera terrestre. En realidad, la atmósfera nunca ha estado libre de cambios, pues su composición y temperatura han variado a lo largo de la historia de la Tierra. Sin embargo, en los dos últimos siglos, el cambio introducido por la actividad humana en su composición no tiene precedentes, debido al aumento exponencial en el consumo de combustibles fósiles (hidrocarburos), en las sociedades modernas.

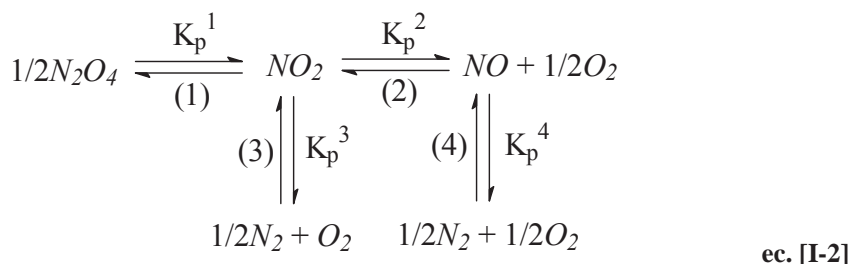
La humanidad usa principalmente los combustibles fósiles para obtener energía por medio de su combustión, por lo que se ha denominado a nuestra sociedad actual “*la sociedad de la combustión*”, ya que es posible afirmar que la civilización tecnológica se sustenta en el proceso representado por la ecuación general siguiente:



El  $CO_2$  y el  $H_2O$  son los principales productos de esta reacción, además de otros minoritarios como hidrocarburos parcialmente oxidados y monóxido de carbono, consecuencia de la combustión incompleta de los hidrocarburos. Junto a esto, suele producirse hidrógeno, óxidos de nitrógeno y azufre, así como partículas carbonáceas en forma de hollín. La emisión de estas sustancias a la atmósfera, puede provocar cambios en el clima y en el medioambiente, problema sumamente complejo de resolver, no sólo desde un punto de vista científico y técnico, sino también por sus implicaciones políticas y económicas.

Esta memoria se ocupa de las emisiones de óxidos de nitrógeno. Las combinaciones conocidas de nitrógeno y oxígeno son: el *óxido nitroso*  $N_2O$ , el

óxido nítrico NO, el dióxido de nitrógeno NO<sub>2</sub>, el tetróxido de nitrógeno N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, el trióxido de nitrógeno N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y el pentóxido de nitrógeno N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Sin embargo, los óxidos más estables e importantes y que además son los que se encuentran en los gases de combustión, son el óxido nítrico NO y el dióxido de nitrógeno NO<sub>2</sub>, anotados conjuntamente como NO<sub>x</sub>. El NO<sub>2</sub> se forma fácilmente cuando el NO se mezcla con aire a temperatura ordinaria. La relación NO/NO<sub>2</sub> en distintos tipos de emisiones, suele encontrarse entre 9 y 5 {Derwent y Stewart, (1973); Reed y Barrett, (1965)}. Por otra parte el NO<sub>2</sub> se asocia con facilidad, generando el dímero N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Existe, por tanto, un equilibrio complejo entre el N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, NO y además, con sus elementos constitutivos N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, que se puede representar mediante el esquema de la ec. [I-2] {Greenwood y Earnshaw, (1998)}:



Las cuatro reacciones anteriores han sido bien estudiadas desde un punto de vista termodinámico, disponiéndose de datos precisos de los valores de las *constantes de equilibrio*  $K_p$ , implicadas. Así, respecto de la reacción (1), de conversión del dímero N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en NO<sub>2</sub>, su magnitud y dependencia con la temperatura, así como el *grado de disociación*  $\alpha$  correspondiente ( $p=1$  atm), se encuentran recogidos en la Figura I-1.

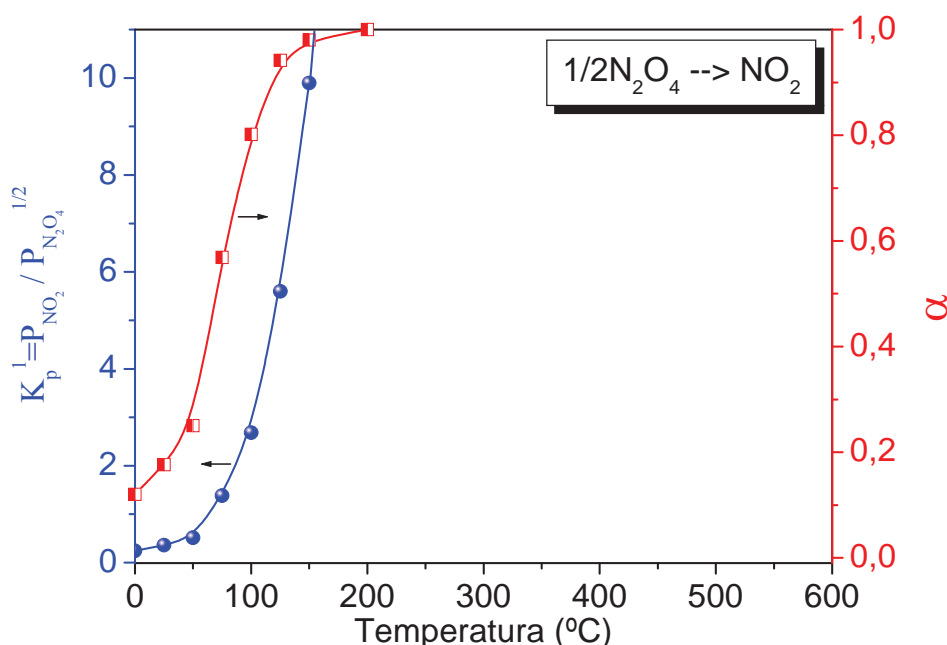


Figura I-1.- Valores de la constante de equilibrio  $K_p^1$  y del grado de disociación  $\alpha$  ( $p=1$  atm), correspondiente a la descomposición térmica de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en NO<sub>2</sub> {Gas Encyclopaedia, (1976)}.

Como puede observarse, únicamente a temperaturas inferiores a 150°C, aparecen cantidades significativas del dímero N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, favoreciendo la elevación de la temperatura su disociación.

De igual modo, en la Figura I-2, se recoge la dependencia con la temperatura de la constante de equilibrio  $K_p^2$  y del grado de disociación ( $p=1$  atm), correspondientes a la descomposición térmica de  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}$  y oxígeno (reacción (2)).

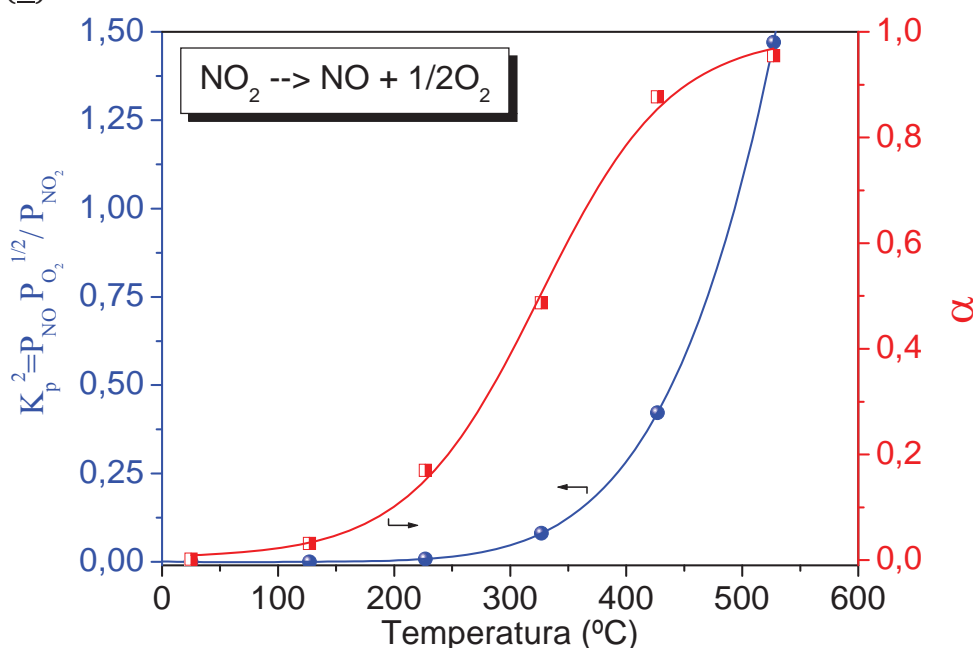


Figura I-2.- Valores de la constante de equilibrio  $K_p^2$  y del grado de disociación  $\alpha$  ( $p=1$  atm), correspondiente a la descomposición térmica de  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}$  y  $\text{O}_2$  {Părvulescu y col., (1998)}.

De acuerdo con esta figura, queda patente que el equilibrio (2), se desplaza hacia la derecha a temperaturas superiores a  $325^{\circ}\text{C}$ .

Por su parte, las reacciones de disociación del  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}$  en sus elementos  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  (reacción (3) y (4) respectivamente), tienen constantes de equilibrio ( $K_p^3$  y  $K_p^4$ ), muy elevadas entre temperatura ambiente y  $600^{\circ}\text{C}$  (Figura I-3 y Figura I-4), y como consecuencia, en ambos casos el grado de disociación es próximo a la unidad en todo el intervalo de temperatura.

En consecuencia, y desde un punto de vista termodinámico, tanto el  $\text{NO}$  como el  $\text{NO}_2$ , son moléculas inestables frente a su disociación en nitrógeno y oxígeno, con una tendencia a la disociación mayor a bajas temperaturas. Además, otra enseñanza que cabe extraer de las curvas de la Figura I-3 y Figura I-4, es que la magnitud de las constantes  $K_p^3$  y  $K_p^4$  disminuyen rápidamente con la temperatura (como corresponde a una reacción exotérmica), por lo que en las condiciones reinantes en las llamas y como se desarrolla en detalle más adelante, se producen cantidades no despreciables de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  a partir de la combinación directa de nitrógeno y oxígeno, que aumenta con la temperatura media de combustión, parámetro que, por otra parte, se intenta aumentar para mejorar la eficacia en la conversión energética de toda máquina térmica.

Sin embargo, a pesar de la inestabilidad termodinámica de estos compuestos, no se observa la descomposición espontánea de los mismos, ni siquiera a altas temperaturas como  $700^{\circ}\text{C}$ . Son por tanto, compuestos cinéticamente estables, con velocidades de descomposición extremadamente bajas. Este hecho es debido a la elevada energía de activación de estas reacciones de descomposición, que en el caso del  $\text{NO}$  posee un valor de  $\approx 80$  kcal/mol {Wise y French, (1952)}.

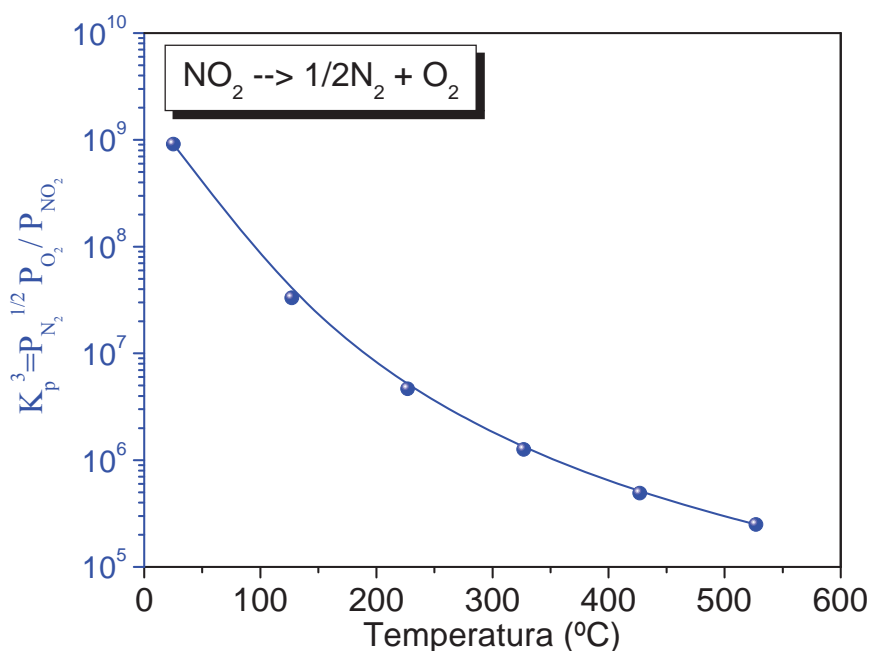


Figura I-3.- Representación de  $K_p^3$  para la reacción de descomposición térmica del  $\text{NO}_2$  en  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  {Părvulescu y col., (1998)}.

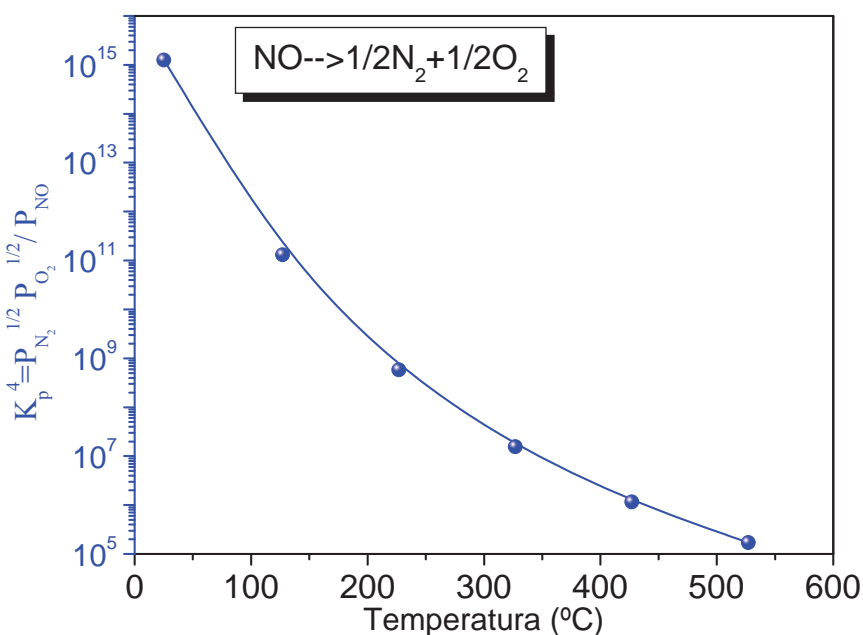


Figura I-4.- Representación de  $K_p^4$ , para la reacción de descomposición térmica del  $\text{NO}$ .

A la vista de los datos presentados, en la Figura I-5 se representan las fracciones molares de los gases  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{O}_2$  en equilibrio a presión atmosférica en función de la temperatura. Las reacciones de descomposición de  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}$  mostradas en la ec. [I-2], no se han tenido en cuenta a la hora de calcular dichas fracciones molares ya que estos equilibrios se encuentran “congelados” debido a las características cinéticas de estos procesos, en el intervalo de temperaturas representado.

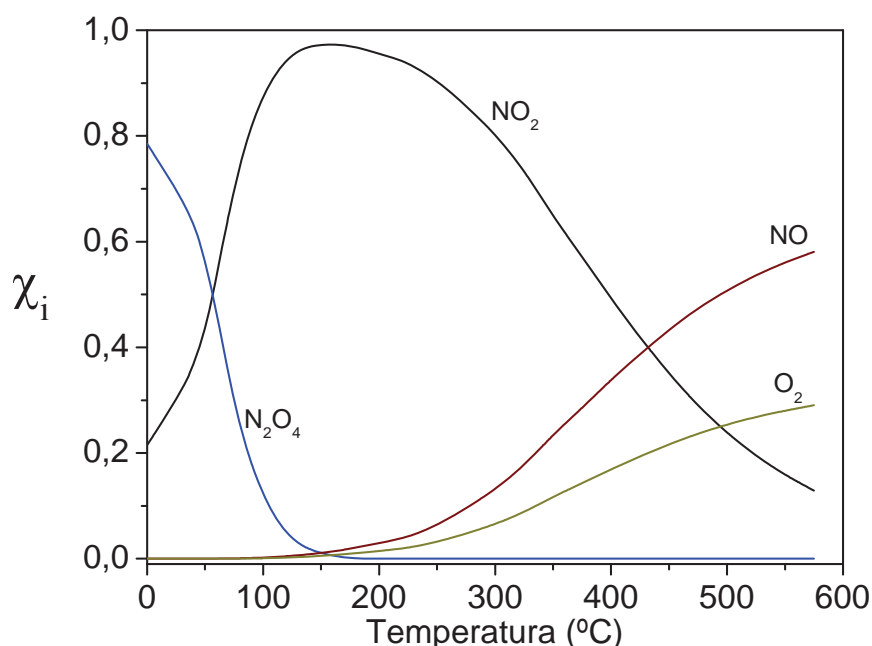


Figura I-5.- Fracciones molares  $\chi_i$ , en función de la temperatura para una mezcla gaseosa de  $N_2O_4$ ,  $NO_2$ ,  $NO$  y  $O_2$  en equilibrio a presión atmosférica (véase ec.[I-2]).

Hasta ahora los datos presentados se refieren a reacciones de descomposición térmica de los óxidos de nitrógeno  $NO_x$ . Sin embargo, de cara a la eliminación de los mismos, y en virtud del marcado carácter oxidante de estos óxidos, es posible *a priori* su reacción con un agente reductor, que de forma genérica podría formularse como:



donde *red* y *ox*, representan las formas reducida y oxidada de dicho agente. Es evidente que, en función de la naturaleza del agente reductor empleado, cambiará la estequiometría, el mecanismo, la cinética, y la termodinámica de la reacción. Desde un punto de vista meramente termodinámico, la gran ventaja de este proceso frente al de descomposición térmica reside en que con todos los reductores, se produce un fuerte decrecimiento de los valores de energía libre de Gibbs, lo que explica que dichas reacciones posean una mayor aplicación práctica que las reacciones de descomposición.

En la Figura I-6, se recogen los valores de la variación de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G_r^0$ ), para la reducción de  $NO$  a  $N_2$ , con distintos reductores: hidrógeno, monóxido de carbono, amoníaco e hidrocarburos. Como puede observarse, en todos los casos los valores, son muy inferiores al del proceso de descomposición térmica del  $NO$  ( $\Delta G^0 \approx -20$  kcal/mol), siendo los dos hidrocarburos más complejos (propano y propeno) junto con el amoníaco, los que menos dependencia presentan con la temperatura de reacción.

Aparte de la viabilidad termodinámica del proceso de reducción, es necesario que la cinética de dicho proceso sea rápida. Para ello, se recurre en la actualidad, para todos los casos citados, al empleo de catalizadores heterogéneos que aceleren la reacción de reducción y consigan altos grados de selectividad, evitando la aparición de reacciones colaterales que den lugar a productos

nocivos o peligrosos (HCN, N<sub>2</sub>O, CO, etc.). Como se verá más adelante, la naturaleza y características de estos catalizadores es muy diversa, dependiendo del agente reductor utilizado.

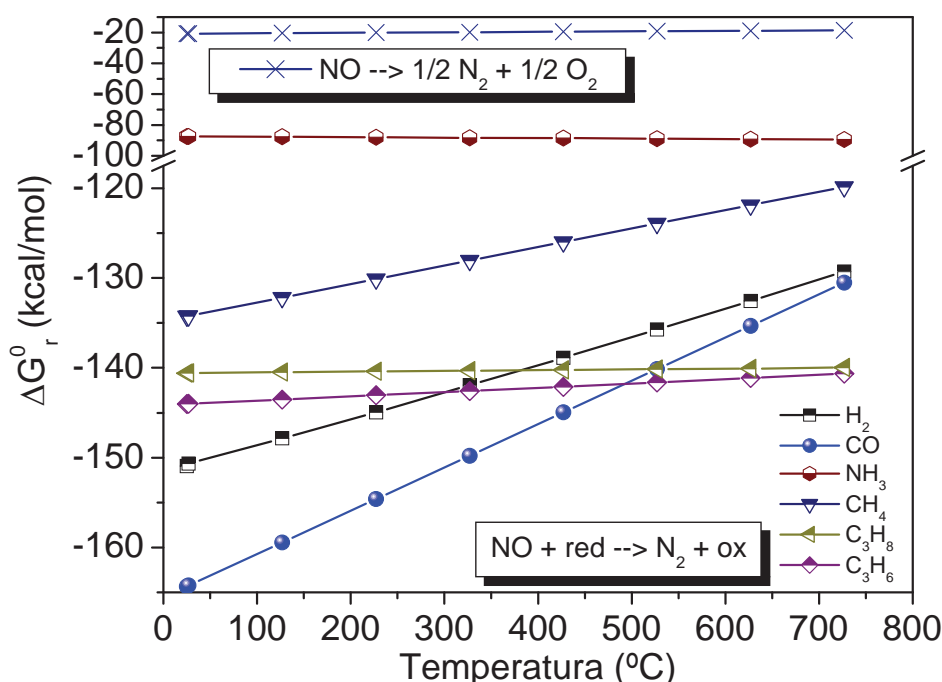


Figura I-6.- Valores de la energía libre de Gibbs normal, para la reducción de NO con diferentes reductores y para la reacción de descomposición de NO en sus elementos<sup>[Pârvulescu y col., (1998)]</sup>.

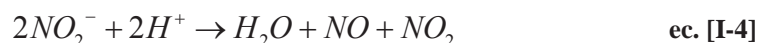
Por último, para la aplicación de estas reacciones de reducción en la eliminación efectiva de óxidos de nitrógeno en emisiones reales, será también necesario tener en cuenta otros importantes factores, como la disponibilidad, facilidad de manejo y toxicidad del reductor, la posible existencia de reacciones colaterales, la formación de subproductos peligrosos o nocivos (selectividad del proceso), la viabilidad económica, etc.

## 1.2. Los óxidos de nitrógeno como contaminantes atmosféricos. Origen de las emisiones.

La composición química de la atmósfera es muy compleja. Aunque a grandes rasgos se puede decir que está constituida principalmente por nitrógeno y oxígeno, existe en ella gran cantidad de gases traza de muy diverso origen: volcánico, biogénico, radiogénico, fotoquímico, antropogénico, etc. Entre los gases traza se encuentran los óxidos de nitrógeno NO<sub>x</sub>, serios contaminantes atmosféricos, no sólo por sus propios efectos sobre el medioambiente, sino por su habilidad para generar contaminantes secundarios por interacción con otras moléculas presentes en la atmósfera (compuestos carbonílicos, radicales, etc.). En función de su procedencia, las fuentes de emisión de NO<sub>x</sub> se clasifican en *naturales* y *antropogénicas*.

En la naturaleza, las emisiones de NO<sub>x</sub> se producen como consecuencia de la reducción de nitritos en los suelos ácidos, conforme a la ec. [I-4]<sup>[Greenwood y Earnshaw, (1998)]</sup>:





También existen emisiones de  $NO_x$  debidas a los procesos biológicos relacionados con la nitrificación y desnitrificación, de manera que los bosques y la fertilización agrícola representan fuentes significativas de  $NO_x$ . La actividad volcánica y la oxidación de amoníaco en la troposfera también contribuyen a la producción natural de  $NO_x$ .

Como ya se ha apuntado, la humanidad contribuye principalmente a las emisiones de óxidos de nitrógeno a través de los procesos de combustión de combustibles fósiles. En las combustiones con llama, las características de ésta influyen sobre los mecanismos de formación de  $NO_x$ . Los principales factores que pueden destacarse de una llama son su temperatura, y su poder reductor u oxidante. Cuando la combustión se produce con exceso de oxígeno, se queman todos los componentes del combustible, resultando una llama de alta temperatura y gran poder oxidante. Por el contrario, con un defecto de oxígeno, la combustión es incompleta, siendo entonces la llama de carácter reductor y de baja temperatura. En la temperatura de la llama también influye el tipo de combustible utilizado y el diseño del quemador. En general cuando se utiliza aire como oxidante pueden obtenerse llamas con temperaturas de 1.100 a 2.400°C en función del combustible utilizado. Tres son los procesos identificados mediante los cuales se generan los óxidos de nitrógeno durante la combustión.

- a) *Fijación térmica de nitrógeno atmosférico*: Durante la combustión con llama, debido a las altas temperaturas alcanzadas, la reacción entre el  $N_2$  y  $O_2$  del aire está termodinámicamente y cinéticamente favorecida, formándose  $NO$  según la ecuación:



La formación de este  $NO_x$  se explica mediante el mecanismo propuesto por Zeldovich<sup>{Zeldovich, (1946)}</sup>, basado en las ecuaciones siguientes:



La ecuación de velocidad de reacción para este modelo de formación de  $NO$  responde a la siguiente expresión<sup>{Glick y col., (1957)}</sup>:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 9 \cdot 10^{14} e^{(-68180/T)} [N_2] [O_2]^{1/2} \quad \text{ec. [I-9]}$$

según la cual, la velocidad de formación de  $NO_x$  a partir del  $N_2$  atmosférico sólo es importante a temperaturas superiores a los 1.500°C\*, incrementándose rápidamente a partir de esta temperatura y con el tiempo de residencia en la cámara de combustión.

\* Para una concentración de nitrógeno y oxígeno como la presente en la atmósfera y a la temperatura indicada, la velocidad de formación de  $NO$  según la ecuación [I-9], se encuentra en torno a 1,5 ppb/s, que a juicio de los autores<sup>{Glick y col., (1957)}</sup>, es ya una velocidad significativa.

- b) *Oxidación de compuestos nitrogenados presentes en el combustible*: De acuerdo con el mecanismo propuesto por Fenimore<sup>{Fenimore, (1972)}</sup>, un compuesto orgánico nitrogenado ( $R_xNH_y$ , siendo  $R$  un resto arilo o alquilo de cualquier tipo), puede ser atacado por radicales  $\cdot OH$  y moléculas de  $NO$  según las reacciones siguientes:



En una llama reductora, los radicales  $\cdot OH$  reaccionan predominantemente con el hidrógeno, formando agua, estando en tal caso la formación de  $NO$  desfavorecida.

- c) *Oxidación de HCN*: En este último mecanismo se produce la formación de  $NO_x$  a través del intermedio de reacción  $HCN$ , generado a su vez mediante reacciones radicalarias entre hidrocarburos y nitrógeno, predominantemente a través de la reacción:



El  $HCN$  y el nitrógeno atómico formados, son rápidamente oxidados a  $NO$  por reacción con el oxígeno atómico presente en la llama. Este mecanismo de formación de  $NO_x$  tiene una débil dependencia con la temperatura, siendo únicamente significativo en llamas muy ricas en combustible<sup>{Fenimore, (1971); Hayhurst y McLean, (1974)}</sup>.

A modo de resumen, se presenta en la Figura I-7 la dependencia con la temperatura de cada uno de estos tres tipos de mecanismos de formación de  $NO_x$ , para el caso de un horno de quemado de carbón.

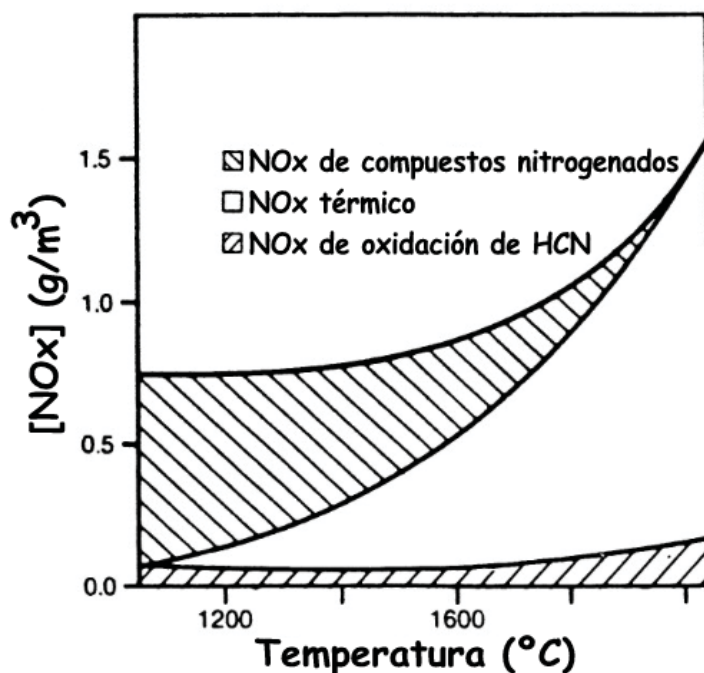
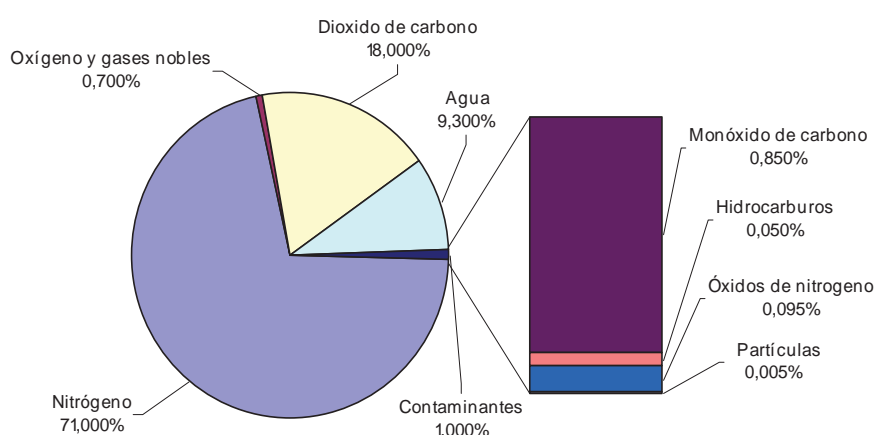


Figura I-7.- Influencia de la temperatura sobre los tres mecanismos de formación de  $NO_x$  para un horno de quema de carbón<sup>{Sigal, (1983)}</sup>.

Como se observa, el  $\text{NO}_x$  procedente de la oxidación de HCN es prácticamente independiente de la temperatura, siendo además el que porcentualmente menos contribuye. Por el contrario, tanto el  $\text{NO}_x$  de fijación térmica como el procedente de la oxidación de compuestos nitrogenados se ven influenciados por la temperatura, aunque de manera inversa, siendo mayoritario el  $\text{NO}_x$  de fijación térmica a altas temperaturas y el formado por oxidación de compuestos nitrogenados a bajas.

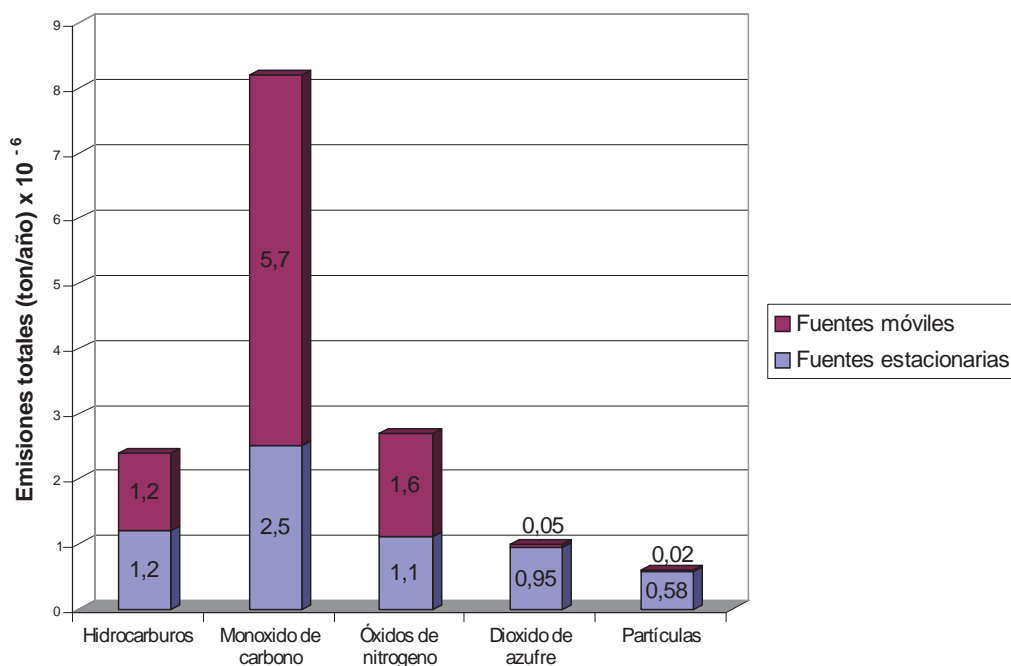
Dentro de las fuentes antropogénicas de  $\text{NO}_x$ , es habitual realizar una subclasificación de las mismas atendiendo al lugar donde se originan. Por un lado están las fuentes procedentes de grandes centrales térmicas, instalaciones industriales, turbinas de gas, incineradores de residuos sólidos, plantas de ácido nítrico, etc., denominadas genéricamente como *fuentes estacionarias o fijas*. En contrapartida, las *fuentes móviles* están integradas fundamentalmente por todos los medios de transporte tanto de mercancías como de personas, caracterizados por poseer *motores de combustión interna (de gasolina o explosión y diesel o de compresión)*. La lógica de esta clasificación proviene del hecho de que la forma de abordar la solución en estos dos tipos de fuentes es diferente, así como su filosofía. Así por ejemplo, las fuentes móviles requieren sistemas muy pequeños, robustos y adaptables a las limitadas capacidades de los vehículos, mientras que en las instalaciones industriales, donde el tamaño y peso del dispositivo catalítico puede ser bastante mayor, las principales dificultades se deben a los grandes volúmenes de gases emitidos y la necesaria distribución y homogeneización de los reactivos. Todas las soluciones han de ser económicas y energéticamente factibles, y por supuesto, no han de entrañar riesgos adicionales.

Finalmente, la cantidad de CO, hidrocarburos, partículas\*, y óxidos de nitrógeno emitidos depende de la composición de la mezcla que se quema, así como de la forma en que se lleva a cabo la combustión. En la Figura I-8 y Figura I-9, se presentan a modo de ejemplo la composición típica de los gases emitidos por un motor de explosión, así como una comparación entre las emisiones provocadas por fuentes estacionarias y móviles.



**Figura I-8.- Emisiones contaminantes en tanto por ciento en volumen de los gases emitidos por un motor de combustión interna de explosión** {Lox y Engler, (1999)}.

\* Los contaminantes atmosféricos que no están en forma de gas se denominan con el nombre genérico de partículas. Comprenden compuestos químicos en forma sólida (partículas carbonáceas u hollines, cenizas, etc.), o de gotas líquidas (hidrocarburos, disoluciones, etc.), de muy pequeño diámetro ( $\approx \mu\text{m}$ ).



**Figura I-9.- Gases contaminantes emitidos por fuentes estacionarias y móviles en la antigua República Federal de Alemania, en 1989**{Lox y Engler, (1999)}.

### 1.3. Daños ecológicos y para la salud humana producidos por los óxidos de nitrógeno.

Los óxidos de nitrógeno juegan un importante papel en la fotoquímica de la troposfera y de la estratosfera. La Figura I-10 ilustra el esquema actualmente aceptado de la evolución del NO en la baja atmósfera o *troposfera*, que se extiende aproximadamente hasta los 10 km de altura{Cox y Penkett, (1983)}. A pesar de que el 80% de las emisiones de NO<sub>x</sub> consisten en NO, una vez en la atmósfera, el óxido nítrico se oxida rápidamente a dióxido de nitrógeno con diversos oxidantes atmosféricos aparte del oxígeno, como son el ozono (O<sub>3</sub>), y radicales de tipo peroxilo (R-OO•), de origen fotoquímico{Stern y col., (1973); Armor, (1992)}. En estas condiciones se alcanza un estado fotoestacionario que permite la presencia de estos compuestos con proporciones relativas de cada uno dependientes de la luz, la temperatura, las partículas y los hidrocarburos. Otras reacciones atmosféricas importantes implican la formación de nitratos peroxiacetilénicos (PAN){Stern y col., (1973)}. El carácter ácido de estos óxidos y su habilidad para reaccionar con el agua presente en la atmósfera, producen los ácidos nítrico (HNO<sub>3</sub>), y nitroso (HNO<sub>2</sub>){Okita y Ota, (1979)}, responsables en parte de la denominada *lluvia ácida*, que está produciendo severos daños en los sistemas ecológicos terrestres, particularmente en los bosques del hemisferio norte.

Como se ha indicado anteriormente, el NO tiene la habilidad de reaccionar con ozono, pero además, a bajas concentraciones cataliza la destrucción de este importante compuesto{Manney y col., (1994)}. Por tanto, su presencia en la atmósfera se ha relacionado con la *disminución de la capa de ozono*, que constituye junto con la *lluvia ácida* y el *aumento global de la temperatura*, los tres grandes problemas medioambientales con los que se enfrenta el planeta.

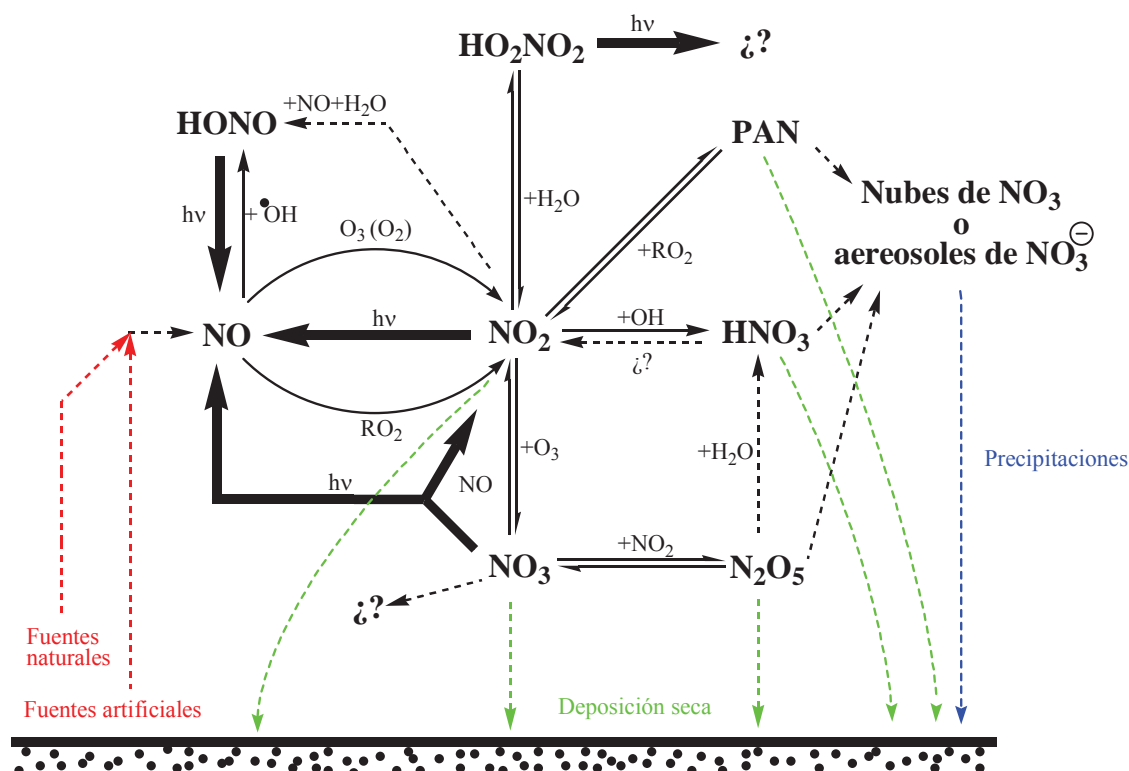


Figura I-10.- Transformaciones químicas del NO<sub>x</sub> atmosférico {Cox y Penkett, (1983)}.

Paradójicamente, a concentraciones mayores, frecuentes en zonas industriales, el NO<sub>x</sub> contribuye a la polución fotoquímica del aire por facilitar la formación de ozono a través de un mecanismo complejo donde pueden participar CO, ·OH e hidrocarburos {Cox y Penkett, (1983)}. Este proceso tiene como consecuencia la aparición de ozono, NO y NO<sub>2</sub> en equilibrio dinámico, pudiendo representarse de forma esquemática como:



En cuanto a la salud humana, es conocida la relación entre los óxidos de nitrógeno y ciertos problemas bronquiales y oculares. De hecho el dióxido de nitrógeno es uno de los gases más insidiosos, capaz de dañar todas las partes del sistema respiratorio, cuyo resultado final es un edema pulmonar que puede causar la muerte. Concentraciones de 300 µg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (160 ppb), pueden causar un daño permanente de la salud. De acuerdo con las estipulaciones de 1970, en el "Air Quality Act" de Estados Unidos (uno de los países más avanzados en legislación y control de las emisiones, junto con Japón y Alemania), los niveles de 94 µg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (50 ppb), son suficientes para causar daño respiratorio en humanos. En 1985, en Europa, los niveles medios anuales de NO<sub>x</sub> eran de 10-40 µg/m<sup>3</sup> (5-21 ppb) en áreas rurales, mientras que niveles de 40-200 µg/m<sup>3</sup> (21-106 ppb) se medían con frecuencia en áreas urbanas e industriales {Wellburn, (1985)}. Por ello, la introducción de una legislación adecuada, junto con las medidas de restricción de emisiones y el desarrollo de procesos de eliminación de los óxidos de nitrógeno, era cada vez más acuciante.

#### 1.4. Legislación para el control de las emisiones de NO<sub>x</sub>.

Como consecuencia de la influencia adversa para los ecosistemas, la calidad del aire y la salud humana, de las emisiones contaminantes y en particular las de NO<sub>x</sub>, ha sido necesario establecer mecanismos de control y eliminación de dichos contaminantes atmosféricos. Aparte de los problemas técnicos y científicos, una de las mayores dificultades que se ha encontrado a la hora de confeccionar una legislación que regule las emisiones y su control, ha sido el establecimiento y la comparación de los *valores límite*, tarea difícil, incluso cuando se emplean combustibles similares y que está influenciada por el método de análisis usado. Además, los valores límite se expresan de forma diferente en distintas fuentes bibliográficas: concentración en volumen/volumen (ppm, ppb), concentración en masa/volumen (µg/m<sup>3</sup>) o como un factor de emisión (g/GJ). La conversión entre estas unidades depende del estándar elegido\*: temperatura, presión, composición (contenido en oxígeno), seco o húmedo, basado en NO o NO<sub>2</sub>. Por ello, usualmente en las legislaciones actuales, las emisiones de NO<sub>x</sub> se tienden a expresar como µg NO<sub>2</sub> seco por m<sup>3</sup>, en condiciones estándar de temperatura y presión (25°C, 1 atm)<sup>†</sup>.

Centrándonos en Europa, tras la aprobación del *Acta Única Europea* en 1987, se exige que se tengan en cuenta el medio ambiente y el principio del crecimiento sostenible al elaborar propuestas legislativas en todos los campos de acción de la Comunidad. En 1994 se establecieron las emisiones de NO<sub>x</sub> a los niveles de 1990 y en 1996 la Unión Europea redujo los niveles de NO<sub>x</sub> en un 30%. En el 2000 se intentó reducir en un 30% las emisiones respecto a 1996 pero con poco éxito<sup>{Unión Europea, (2000)}</sup>.

Actualmente la normativa aplica un nivel de exigencia basado a menudo en el nivel alcanzado por los estados más vanguardistas en el momento de la adopción de la directiva, de manera que en España la legislación actual se basa en la *directiva 1999/30/CE* o *Directiva Hija* que sirve de base al *Real Decreto 717/1987 de 27 de mayo* que regula las normas de calidad del aire para los óxidos de nitrógeno (véase Tabla I-1).

Por otro lado, se está trabajando con dificultad en la elaboración de un protocolo vinculante al convenio marco de las Naciones Unidas sobre alteraciones climáticas de 1992, que determina que los países firmantes reduzcan las emisiones de gases contaminantes en 3 etapas: en el 2005, 2010 y 2020. La Unión Europea pretende obtener un acuerdo sobre una reducción del 7,5% en el 2005 y del 15% en el 2010 de las emisiones de NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> y metano (estos dos últimos gases son los principales causantes del efecto invernadero). A pesar de que las emisiones de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> procedentes de las centrales eléctricas han sido reducidas de forma importante, continuarán superándose las cargas críticas en muchas regiones. El éxito dependerá de los esfuerzos concertados para una mayor reducción de las emisiones procedentes, en particular del sector transportes<sup>{Unión Europea, (2000)}</sup>.

---

\* La conversión entre µg/m<sup>3</sup> y ppm (1 ppm = 1.000 ppb), puede realizarse con la siguiente expresión:

$$1 \mu\text{g} / \text{m}^3 = \frac{8,32 \cdot 10^{-5} T}{M \cdot P} (\text{ppm}), \text{ donde } T \text{ es la temperatura absoluta, } M \text{ la masa molecular y } P \text{ la presión en bares.}$$

<sup>†</sup> En la bibliografía existe cierta confusión entre la definición de *condiciones normales* (0°C y 1 atm) y *condiciones estándar* (25°C y 1 atm). Actualmente se tiende a evitar el anglicismo *estándar* y definir el *estado normal* como el correspondiente a una presión de 1 bar, debiéndose indicar la temperatura.



**Tabla I-1.- Valores límite y umbral de alerta para los óxidos de nitrógeno en España** <sup>[Directiva 1999/30/CE]</sup>

<b>I. Valores límite de los óxidos de nitrógeno</b> (El volumen se normalizará a 298 K y a 101,3 kPa)				
	<i>Periodo de promedio</i>	<i>Valor límite</i>	<i>Margen de tolerancia *</i>	<i>Fecha de cumplimiento del valor límite</i>
<b>1. Valor límite horario para la protección de la salud humana</b>	1 hora	200 µg/m <sup>3</sup> (106 ppb) de NO <sub>2</sub> que no podrán superarse en más de 18 ocasiones por año civil	50% a la entrada en vigor de la Directiva, con una reducción lineal a partir del 1 de enero de 2001 y posteriormente cada 12 meses en un porcentaje anual idéntico hasta alcanzar el 0% el 1 de enero de 2010	1 de enero de 2010
<b>2. Valor límite anual para la protección de la salud humana</b>	1 año civil	40 µg/m <sup>3</sup> (21 ppb) de NO <sub>2</sub>	50% a la entrada en vigor de la presente Directiva, con una reducción lineal a partir del 1 de enero de 2001 y posteriormente cada 12 meses hasta alcanzar el 0% el 1 de enero de 2010	1 de enero de 2010
<b>3. Valor límite anual para la protección de la vegetación</b>	1 año civil	30 µg/m <sup>3</sup> (16 ppb) de NO <sub>2</sub>	ninguno	19 de julio de 2001
<b>II. Umbral de alerta del dióxido de nitrógeno</b>				
El valor correspondiente al umbral de alerta del dióxido de nitrógeno se sitúa en 400 µg/m <sup>3</sup> (213 ppb), registrados durante tres horas consecutivas en lugares representativos de la calidad del aire en un área de cómo mínimo 100 km <sup>2</sup> o en una zona o aglomeración entera, tomando la superficie que sea menor.				

### 1.5. Tecnologías de control de las emisiones de NO<sub>x</sub>.

La necesidad de mantener unos límites de emisión fijados por la legislación, ha impulsado el desarrollo de una serie de tecnologías encaminadas a controlar las emisiones contaminantes, recogidas de forma genérica en la Figura I-11.

Las *medidas primarias* se basan en limitar las emisiones de estos óxidos incidiendo en los mecanismos de formación. Entre estos métodos se encuentran la reducción del contenido en compuestos nitrogenados del combustible, la modificación del quemador y la modificación de los procesos de combustión,

\* Porcentaje del valor límite en el que éste puede sobrepasarse con arreglo a las condiciones establecidas en la *Directiva 96/62/CE* o *Directiva Marco*, sobre la evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente.

con el fin de reducir la temperatura máxima alcanzada, el nivel de oxígeno en la zona de máxima temperatura, y el tiempo de residencia en la zona de combustión. También se puede recurrir a la inyección de vapor de agua en la cámara de combustión o la recirculación de parte (20-40%), de los gases de salida, lo que produce una bajada de temperatura consiguiéndose una reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$  entre un 20 y 50% {Bosch y Janssen, (1988)}.

Dentro de los métodos primarios de control de las emisiones, puede destacarse la denominada *combustión catalítica*, proceso en el que el combustible y el oxígeno reaccionan en la superficie de un catalizador heterogéneo, sin producir llama y a una temperatura mucho más baja que en la combustión convencional. En éste proceso, disminuyen la fijación térmica de nitrógeno y la formación de  $\text{NO}_x$  por oxidación de HCN, debido a la baja temperatura de operación, y a la baja concentración de especies radicalarias producidas fundamentalmente en la oxidación homogénea.

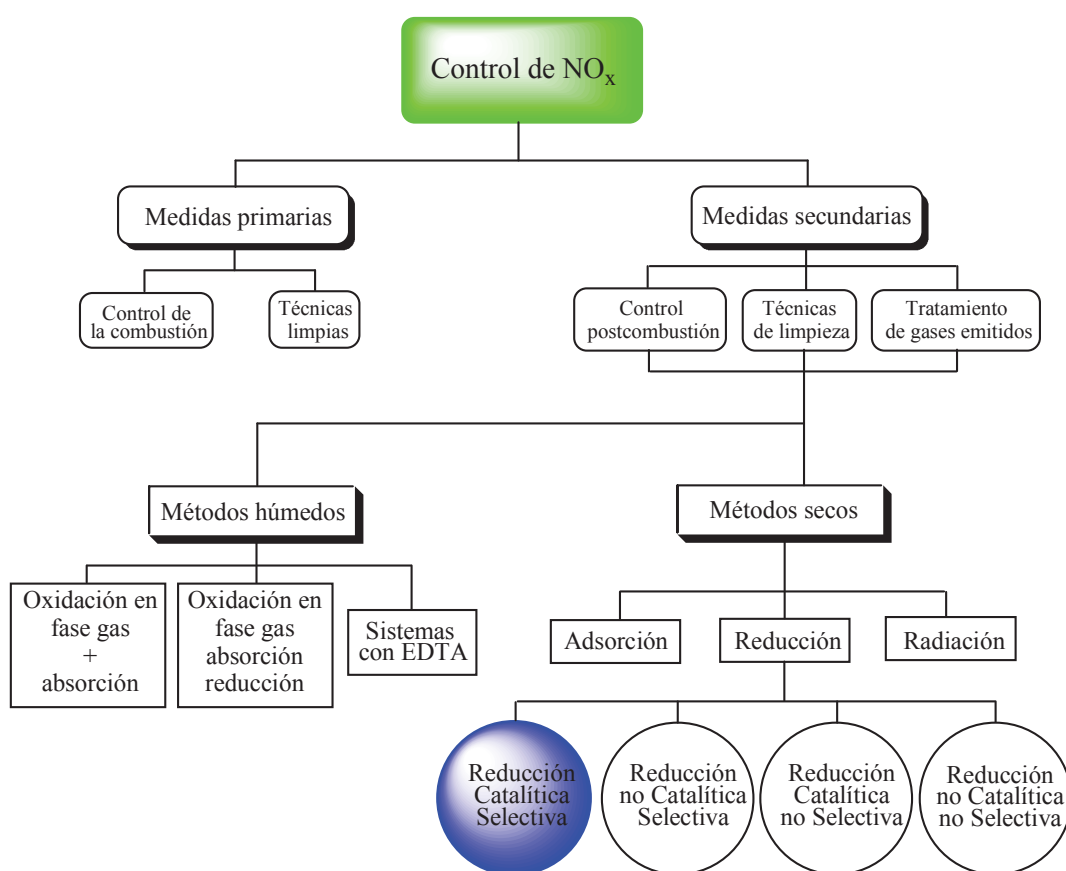


Figura I-11.- Técnicas disponibles para la disminución de emisiones de  $\text{NO}_x$  {Bosch y Janssen, (1988)}.

Las *medidas secundarias* ejercen un control post-combustión, y han sido las que más éxito y desarrollo han tenido en las últimas décadas. Como se recoge en la Figura I-11, estos métodos pueden clasificarse de forma genérica en húmedos y secos. Las técnicas de eliminación *húmeda*, también denominadas de *limpieza química*, son de carácter no catalítico y se aplican a pequeñas fuentes de NO. Consisten en la absorción del contaminante en una matriz adecuada sólida o líquida. Tienen la ventaja de que eliminan simultáneamente  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ . No obstante, presentan dos serios inconvenientes: el primero es que siendo el NO poco soluble en agua, se necesita oxidarlo previamente a  $\text{NO}_2$  más



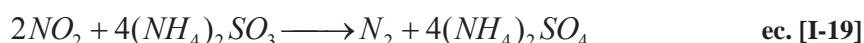
soluble; el segundo, que los subproductos formados contienen nitratos y nitritos, residuos a su vez contaminantes. Hay dos tipos de procesos de eliminación húmeda: los que utilizan *reacciones de oxidación/reducción*, con el fin de producir un compuesto que pueda ser absorbido más fácilmente, y los que emplean *complejos de absorción*. En los primeros<sup>{Suzuki y col., (1980)}</sup>, el NO se oxida a NO<sub>2</sub> mediante ClO<sub>2</sub> u O<sub>3</sub>, de acuerdo con las ecuaciones:



La mezcla gaseosa resultante se lava con una disolución básica de NaOH, NH<sub>3</sub>, CaO o CaO/CaCO<sub>3</sub>, consiguiendo de este modo la desulfurización de la mezcla,



y la eliminación del NO<sub>2</sub> a través de las reacciones:



Los métodos que utilizan complejos de absorción se basan en el empleo de una disolución de *etilendiamintetraacetato de hierro (II)*, (EDTA-Fe(II)), que absorbe SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> simultáneamente<sup>{Suzuki y col., (1980)}</sup>. Este método consigue una reducción del orden del 70% de NO<sub>x</sub>, siendo necesario mantener la razón SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ≥ 3.

Sin embargo, ninguno de los procesos húmedos se ha desarrollado lo suficiente como para ser aplicables a gran escala en instalaciones industriales, presentando los *procesos secos* ciertas ventajas sobre los húmedos en este tipo de instalaciones, como: un menor capital de inversión, una mayor simplicidad técnica, menor generación de residuos, y una eliminación más eficiente del NO<sub>x</sub>, lo que justifica su mayor implantación.

Entre estos métodos, los que emplean *radiación* se basan en el uso de un *haz de electrones* para activar a los reactivos, y tienen de nuevo la ventaja de eliminar SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> simultáneamente<sup>{Bosch y Janssen, (1988) y referencias internas; Chmielewski y col., (2002)}</sup>. Los gases de salida, una vez libres de polvo y ceniza, se enfrían a 70-120°C, se mezclan con amoníaco y se irradian con electrones de alta energía (1-3 Mrad). El producto sólido formado se elimina en un precipitador electrostático y puede utilizarse como fertilizante. El mecanismo de reacción transcurre mediante la formación de iones nitrógeno y oxígeno y la conversión de estos junto con O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en radicales libres. Seguidamente se produce la oxidación del SO<sub>2</sub> y NO a ácidos sulfúrico y nítrico por mediación de los radicales y el agua presente, que finalmente son neutralizados con amoníaco para generar NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>{Suzuki y col., (1980)}</sup>.

No obstante, la gran mayoría de los métodos secos se basan en la eliminación de NO<sub>x</sub> mediante un proceso de reducción. La *reducción no catalítica selectiva* o *SNCR*, también denominada *desnitrificación térmica*, es un proceso homogéneo en fase gas, por el cual el NO<sub>x</sub> se reduce selectivamente a N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O gracias a la introducción de NH<sub>3</sub> en la parte superior de las calderas. Las reacciones generales que se producen son:



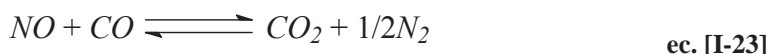
y la reacción competitiva de oxidación del amoníaco a nitrógeno:



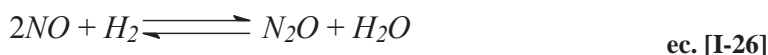
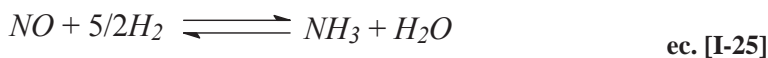
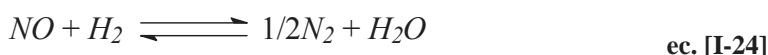
Esta técnica puede alcanzar niveles de reducción del 50% y requiere un bajo capital de inversión. La mayor desventaja de éste proceso es el estrecho y elevado intervalo de temperatura que necesita para ser efectivo (850 a 1050°C<sup>{Lyon, (1976)}</sup>), difícil de conseguir en muchas plantas industriales. Además se requiere una relación NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> relativamente alta, lo que puede causar severos problemas por fugas de amoníaco y la corrosión de algunos elementos de la instalación debido a la deposición de sales amoniacaes. La aplicación de esta técnica de desnitrificación térmica no es recomendable en sistemas de *alta suciedad*\* y en quemadores de carbón, debido a la adsorción del amoníaco en las cenizas volantes<sup>{Lyon y Tenner, (1978)}</sup>.

Dentro de los procesos secos, la *catálisis heterogénea* es la que finalmente se ha impuesto sobre el resto. La *reducción catalítica no selectiva*, o NSCR, desarrollada inicialmente en Alemania, consiste en la reacción entre NO y un agente reductor poco selectivo, (como por ejemplo metano, CO o H<sub>2</sub>), sobre la superficie de un metal noble que actúa como catalizador<sup>{Necker, (1985)}</sup>, para convertirlo en nitrógeno diatómico.

El uso de CO o H<sub>2</sub> en la reducción catalítica de NO fue una de las primeras posibilidades investigadas para eliminar NO de las emisiones originadas por los automóviles<sup>{Roth y Doerr, (1961); Klimisch y Barnes, (1972)}</sup>. La reacción de NO con CO, que puede formularse como:



es una de las más importantes reacciones que ocurren en los convertidores catalíticos de los automóviles, donde ambos reactivos son contaminantes indeseables. Debido a la presencia de pequeñas cantidades de hidrógeno en las emisiones de automóviles, ocurren también las siguientes reacciones:



Ninguno de los procesos de reducción de NO, tanto por CO, como por H<sub>2</sub> puede considerarse selectivo, debido a que además de nitrógeno, se producen otros compuestos indeseables como N<sub>2</sub>O o NH<sub>3</sub> (en el caso de hidrógeno). Por añadidura, el oxígeno, que está siempre presente en gran exceso en los gases de salida, ya sea por un funcionamiento del motor en régimen *pobre*<sup>†</sup>, o por la adición de aire en los gases de salida, previene la reducción de NO y causa la concomitante oxidación de CO o H<sub>2</sub>.

\* Como se verá más adelante (página 41), en estos sistemas el gas que entra en el convertidor catalítico SCR, contiene gran cantidad de polvo y cenizas en suspensión, de ahí el apelativo de *alta suciedad*.

† Cuando se dice que un motor trabaja en *régimen pobre*, se está indicando que la relación *aire/combustible* que entra en el motor se encuentra por encima de la relación estequiométrica.

Para este proceso catalítico se han investigado diversos tipos de catalizadores: óxidos metálicos básicos, *perovskitas*, metales y aleaciones metálicas, y *zeolitas* intercambiadas. A pesar del considerable trabajo realizado<sup>{Pârvulescu, (1998)}</sup>, la existencia de reacciones colaterales y la dificultad para generar un catalizador estable en presencia de agua, SO<sub>2</sub> y, o metales pesados, hace que muy pocos sistemas puedan usarse en la práctica. Entre ellos se encuentran diversos sistemas catalíticos basados en rodio<sup>{Shelef y Graham, (1994) y referencias internas}</sup>, y otros metales nobles soportados en óxidos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>{Schwartz y Schmidt, (1992)}</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>{Krause y col., (1992)}</sup>, y CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>{Cho y col., (1989); Cho, (1994)}</sup>, que incrementan notablemente la selectividad del proceso, además de algunos sistemas bimetalicos de tipo Pt-Rh soportados<sup>{Kim y d'Aniello, (1989)}</sup>. Todos estos sistemas, sobre todo los sistemas basados en rodio, se han utilizado en *catalizadores de tres vías*, para el tratamiento de los gases emitidos por automóviles, a pesar del elevado precio de este metal noble.

No obstante, el proceso NSCR en aplicaciones para fuentes estacionarias tiene serias desventajas, como son el incremento de la corrosión debido a la alta temperatura de los gases emitidos, y el alto costo originado por las grandes cantidades de agente reductor que se necesitan, como consecuencia de la baja selectividad del proceso, pues una gran parte del reductor se pierde por reacción con el oxígeno presente en los gases de salida.

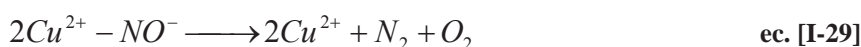
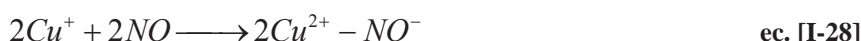
Las necesidades y características que presentan las fuentes estacionarias y las móviles han tenido como resultado distintas soluciones. Así por ejemplo, la técnica de mayor difusión dentro de las fuentes estacionarias ha sido la *Reducción Catalítica Selectiva*, de la que se hablará en los siguientes epígrafes por su gran importancia e implantación, mientras que en fuentes móviles los denominados *catalizadores de tres vías* han alcanzado un extraordinario desarrollo. No obstante, se hará también una mención muy breve del proceso de *descomposición catalítica de NO*, que a pesar de no haber alcanzado un desarrollo industrial, ha abierto muchas expectativas, y ha sido investigado, por las evidentes ventajas sobre el resto de las técnicas empleadas.

### 1.5.1. Descomposición Catalítica de NO<sub>x</sub> (CD).

Como se ha señalado, los óxidos de nitrógeno NO<sub>x</sub>, son compuestos termodinámicamente inestables incluso a altas temperaturas. No obstante la velocidad de descomposición es muy baja, y por lo tanto, un sistema catalítico que acelerase la velocidad del proceso, solucionaría en gran medida los problemas de emisión de NO<sub>x</sub>. Representa la solución más atractiva al control de las emisiones, debido a que la reacción no requiere de ningún reactivo añadido y además los productos resultantes serían únicamente N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Los reductores adicionados en los procesos de reducción catalítica (hidrocarburos, CO, H<sub>2</sub> o amoníaco), pueden originar contaminantes adicionales como son hidrocarburos oxigenados, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, amoníaco, o incluso compuestos cianato e isocianato. Se han estudiado una gran variedad de sistemas catalíticos que incluyen *zeolitas*<sup>{Iwamoto y col., (1992)}</sup>, *perovskitas*<sup>{Zhao y col., (1996)}</sup>, metales nobles<sup>{Gandhi y Shelef, (1973); Yao y Shelef, (1973)}</sup>, como Pt en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>{Sikada y col., (1961); Otto y Shelef, (1973)}</sup>, y multitud de óxidos no soportados, entre los que se pueden destacar Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, y ZrO<sub>2</sub><sup>{Amirnazmi y col., (1973); Winter, (1971)}</sup>. Para todos estos sistemas catalíticos, la reacción es de primer orden respecto al NO, mientras que el oxígeno inhibe fuertemente la reacción de descomposición, inhibición que se

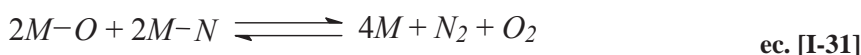
ha atribuido a la quimisorción competitiva de éste en los mismos sitios activos en que tiene lugar la quimisorción del NO.

De entre todos los sistemas catalíticos, las zeolitas intercambiadas con cationes metálicos, en particular con Cu, han recibido una particular atención<sup>{Iwamoto y col., (1992)}</sup>, pues poseen también actividad en la descomposición de N<sub>2</sub>O<sup>{Li y Armor, (1992)}</sup>. Se han propuesto dos grupos de mecanismos generales en estos sistemas catalíticos<sup>{Garin, (2001)}</sup>. En el primero de ellos, la descomposición de NO ocurre mediante un mecanismo *redox*<sup>{Iwamoto y col., (1992)}</sup>, que involucra a dos átomos cercanos del metal de transición, en el que las especies NO<sup>-</sup> actuarían como intermedios de reacción en el proceso de descomposición de NO según el esquema:



En el segundo mecanismo, propuesto por Shelef<sup>{Shelef, (1992)}</sup>, se sugiere que la descomposición ocurre sobre un sitio aislado de Cu<sup>2+</sup> insaturado y sin la existencia de ciclo *redox* alguno. Se piensa que este mecanismo puede ocurrir en condiciones de baja conversión cuando el NO podría actuar como su propio reductor. No obstante, estos mecanismos no están plenamente confirmados, y se sigue investigando en ellos.

Otro grupo de catalizadores estudiado son los óxidos y metales soportados, como Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>{Hardee y Hightower, (1984)}</sup> y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>{Amirnazmi y col., (1973)}</sup>. En general el mecanismo de descomposición en estos sistemas tampoco está dilucidado completamente, habiéndose postulado la posible existencia de los siguientes pasos elementales<sup>{Amirnazmi y col., (1973)}</sup>:



A pesar de las ventajas del proceso de descomposición catalítica de NO, y del esfuerzo invertido en él, no es aún un proceso viable para una aplicación industrial, teniendo como principales inconvenientes la inhibición por la presencia de oxígeno, la elevada temperatura de trabajo ( $\approx 600^\circ\text{C}$ ), y la baja conversión en comparación con otros procesos<sup>{Garin, (2001); Shelef, (1995); Li y Hall, (1991); Pârvulescu y col., (1998); Satsuma y col., (2001); Shimokawabe y col., (1997)}</sup>.

### 1.5.2. Reducción Catalítica Selectiva de NO<sub>x</sub> (SCR).

Actualmente la *Reducción Catalítica Selectiva (SCR, "Selective Catalytic Reduction")*, es una tecnología bien desarrollada, siendo muy efectiva para el control de las emisiones de NO<sub>x</sub> en grandes instalaciones industriales. Este proceso fue introducido en Japón en 1973, por Nakajima y colaboradores<sup>{Nakajima y col., (1973)}</sup>, y seguido de Alemania<sup>{Bosch y Janssen, (1988); Pârvulescu y col., (1998)}</sup>. La técnica tiene un amplio abanico de aplicaciones y se ha usado en el control postcombustión en centrales térmicas, plantas de ácido nítrico, incineradores de residuos sólidos, motores diesel y turbinas de gas entre otros. Desgraciadamente, sólo bajo ciertas condiciones muy estrechas, usualmente a temperatu-

ras inferiores a 400°C y cuando el reductor contiene nitrógeno en su composición, se consigue evitar en gran medida la reacción colateral de combustión del mismo por oxígeno. Esta es una de las razones por la cual el amoníaco es el reductor más ampliamente utilizado en fuentes estacionarias (NH<sub>3</sub>-SCR). Generalmente se inyecta amoníaco líquido en el gas residual antes de que la reacción catalítica tenga lugar, usando un sofisticado sistema de distribución. Otros reductores de este tipo, aunque utilizados bastante menos, son la urea y el cianuro de hidrógeno.

Los problemas principales que existen en la aplicación de esta tecnología están extensamente descritos en la revisión de Bosch y Janssen<sup>{Bosch y Janssen, (1988)}</sup>, y la contribución de Gutberlet y Schallert<sup>{Gutberlet y Schallert, (1993)}</sup>. Además de los problemas asociados al proceso químico y su eficacia, existen otros de tipo ingenieril, relacionados con la ubicación e influencia del equipo SCR en la instalación general. Así por ejemplo, el tipo de catalizador usado en las centrales térmicas depende de la localización del equipo SCR en el sistema de flujo de gases, del sistema de limpieza de la planta y del contenido en azufre del combustible. La temperatura de trabajo suele oscilar entre los 200°C y los 400°C, como consecuencia de la variación en las cargas de la central térmica, por lo que se requieren sistemas catalíticos que puedan operar en un amplio intervalo de temperatura.

En las salidas de gases de una instalación típica, no sólo se localiza el equipo de SCR, sino que hay otros sistemas encargados de diversas funciones. Uno de ellos es el *equipo de desulfurización*, cuyo cometido es eliminar los óxidos de azufre de los gases emitidos. En general estos equipos convierten dichos óxidos en sulfato cálcico (yeso), que puede ser aprovechado comercialmente. Si el equipo SCR se coloca antes del desulfurizador, se obtiene un mayor rendimiento en yeso debido a que en ausencia de la unidad SCR, el agua de la unidad de desulfurización contiene ácido hidroxilamino disulfónico, que se forma por reacción de NO<sub>2</sub>, agua y SO<sub>2</sub>, que actúa como inhibidor de la oxidación del sulfito cálcico en sulfato cálcico. Otra ventaja adicional es que el posible mercurio procedente del uso de combustibles de baja calidad o incluso de algunos elementos de la instalación, permanece en el catalizador SCR en forma de iones mercurícos Hg<sup>2+</sup>, de manera que este elemento no contamina el yeso y el Hg<sup>2+</sup> puede eliminarse fácilmente lavando el catalizador con agua.

Esta disposición de la unidad SCR antes del dispositivo de desulfurización recibe el nombre de aplicación de *alta suciedad*<sup>\*</sup>, ya que la unidad SCR se ve sometida a gran cantidad de sustancias nocivas para el catalizador, incluyendo el ensuciamiento del mismo por polvo debido a la deposición de cenizas volantes, CaSO<sub>4</sub>, arsénico, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, y HgCl<sub>2</sub>, apareciendo otras desventajas como el envenenamiento por potasio y la oxidación catalítica de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> en la unidad SCR.

Debido a estas desventajas, en el reajuste de las centrales térmicas existentes o incineradores de residuos sólidos, puede ser más económico instalar el reactor SCR detrás de la unidad de desulfurización (aplicación que recibe el nombre de *baja suciedad*<sup>†</sup>), lo que permite tratar los gases de varias calderas

\* En la *aplicación de alta suciedad* en el procesamiento de gases emitidos por centrales térmicas, el orden de los distintos dispositivos suele ser: caldera, unidad SCR, sistema precalentador de aire, precipitador electrostático, unidad de desulfurización y chimenea<sup>{Janssen, (1999)}</sup>.

† En la *aplicación de baja suciedad* en el procesamiento de gases emitidos por centrales térmicas, el orden de los distintos dispositivos suele ser: caldera, sistema precalentador de aire, precipitador electrostático, unidad de desulfurización, unidad SCR y chimenea<sup>{Janssen, (1999)}</sup>.

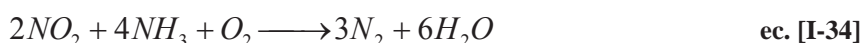


con una sola unidad. Una ventaja de este modo de operación es que requiere volúmenes de catalizador más bajos y, debido a la baja concentración de  $\text{SO}_2$ , se pueden utilizar catalizadores muy activos o más costosos.

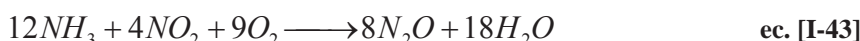
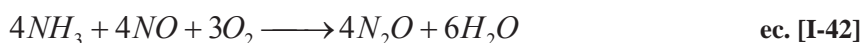
A continuación se estudiará el proceso químico y los catalizadores empleados en el proceso  $\text{NH}_3$ -SCR, finalizando con el estudio del proceso en presencia de hidrocarburos HC-SCR, método no implantado todavía a nivel industrial, pero que ha abierto amplias expectativas, debido a las ventajas de emplear un hidrocarburo en lugar de amoníaco como agente reductor.

### **1.5.2.1. SCR con amoníaco ( $\text{NH}_3$ -SCR), o urea como reductores.**

El proceso SCR con amoníaco o urea como reductores, es actualmente la técnica más utilizada en el control de las emisiones de  $\text{NO}_x$  procedentes de *fuentes estacionarias* {Pârvulescu y col., (1998); Bosch y Janssen, (1988); Gutberlet y Schallert, (1993); Szakacs y col., (1993)}. La reacción ocurre en un estrecho intervalo de temperatura, siendo la etapa principal la reducción de NO o  $\text{NO}_2$  a  $\text{N}_2$ . Las principales reacciones que tienen lugar durante el proceso  $\text{NH}_3$ -SCR son:

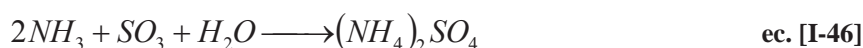


Junto con estas reacciones, pueden tener lugar otras de carácter secundario, que además de consumir amoníaco, producen  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$ , y que dependen de la naturaleza del catalizador empleado, el contenido en oxígeno, la temperatura o la presencia de gases ácidos. Entre ellas podrían indicarse las siguientes:



También, la presencia de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  o  $\text{HCl}$  pueden dar lugar a sales amoniacales corrosivas que dañan las instalaciones:





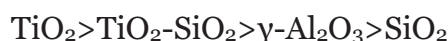
En ausencia de un catalizador, la reducción de  $NO_x$  ocurre con conversiones aceptables a temperaturas entre  $800^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$  (*Reducción no Catalítica Selectiva*), mientras que la oxidación del amoníaco a  $NO_x$  tiene lugar a temperaturas por encima de  $930^\circ\text{C}$ . En presencia de catalizadores sin embargo, se obtienen valores de conversión elevados en el intervalo  $80\text{-}150^\circ\text{C}$  para los sistemas más activos{Pârvulescu y col., (1998)}.

En este proceso es vital asegurar una relación entre el  $NH_3$  y  $NO_x$  cercana a la estequiométrica, de acuerdo con las ecuaciones [I-32] y [I-34]. Por otro lado, en principio cabe esperar que un exceso de oxígeno reduzca la selectividad del catalizador a  $N_2$  y favorezca la formación de  $N_2O$  o incluso la oxidación del amoníaco a  $NO$  o  $NO_2$ . Sin embargo, diversos autores han indicado que un incremento en la presión de  $O_2$  favorece el grado de reacción{Bosch y Janssen, (1988)}, habiéndose propuesto varias hipótesis para explicar este hecho, como se indicará más adelante (véase página 58).

Es importante prevenir tanto la emisión de  $NO_x$  como la de amoníaco. Las principales causas por las que se producen las emisiones de éste último reactivo son por desactivación del catalizador o por una distribución no homogénea de la mezcla. Para evitar ésta, se han diseñado diversos modelos de reactores, siendo uno de los más utilizados el denominado *en multicapa*, que utiliza dos o tres lechos consecutivos de catalizador. En él, se consigue una gran reducción del  $NO$  en la primera capa, favorecida por el alto contenido en amoníaco en esta zona, mientras que la segunda y tercera capa del catalizador, se emplean en disminuir el amoníaco residual{Armor, (1992)}. El uso de medidas ingenieriles adicionales, como la inyección de pulsos de amoníaco entre las capas del catalizador{Naito y col., (1991)}, la instalación de cámaras de vibración o la inversión periódica de la dirección de los gases en el lecho catalítico{Lefers y Lodder, (1991); Hedden y Schoen, (1992)}, consiguen conversiones de  $NH_3$  cercanas al 99%.

Bosch y Janssen{Bosch y Janssen, (1988)}, realizaron una exhaustiva revisión de los catalizadores empleados en el proceso  $NH_3$ -SCR, entre los que pueden destacarse los sistemas basados en óxidos metálicos, zeolitas, metales nobles y carbón activo.

Se han ensayado gran cantidad de óxidos, algunos de ellos son:  $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Co_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $MnO_x$ ,  $NiO$ ,  $CeO_2$ ,  $WO_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Pr_6O_{11}$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ {Bosch y Janssen, (1988); Janssen, (1999); Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas}, destacando por su alta actividad y selectividad el óxido de vanadio, que puede incrementar aún más su actividad soportándolo sobre otros óxidos, mostrando el siguiente orden{Shikada y col., (1983)}:

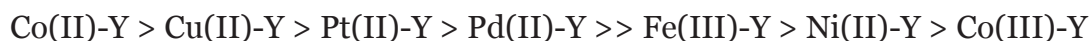


Se ha sugerido<sup>{Murakami y col., (1987)}</sup>, que la superior actividad del óxido de vanadio soportado sobre óxido de titanio, está motivada por una mayor concordancia cristalográfica entre las estructuras de los dos componentes que estabilizan una fase de  $V_2O_5$  altamente dispersa. Además, la actividad de los catalizadores de  $V_2O_5/TiO_2$  puede incrementarse mediante la adición de pequeñas cantidades de óxidos promotores como,  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $CeO_3$ ,  $SnO_2$  o  $ZrO_2$ <sup>{Pârvulescu y col., (1998)}</sup>. Todos los catalizadores basados en  $V_2O_5$  se denominan “*de baja temperatura de conversión*” ya que la reacción puede ocurrir con buen rendimiento incluso a  $120^\circ C$ . No obstante su alta actividad, algunas formulaciones presentan la desventaja de generar una concentración relativamente alta de amoníaco en los gases emitidos<sup>{Bosch y Janssen, (1988)}</sup>.

Otros sistemas con actividad catalítica elevada son el  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  y  $Cr_2O_3/Al_2O_3$ <sup>{Niyama y col., (1977); Niyama, Murata y Echigoya, (1977)}</sup>, aunque en ambos casos presentan menor actividad que  $V_2O_5/TiO_2$ .

El óxido de cobre  $CuO$ , es activo cuando se halla soportado sobre  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ <sup>{Bosch y Janssen, (1988)}</sup>, y carbón<sup>{Singoredjo y col., (1990)}</sup>. Debido a que se sulfata con facilidad en presencia de  $SO_2$  y oxígeno, se han ensayado también sistemas basados en  $CuSO_4$ <sup>{Janssen, (1999)}</sup> y mezclas  $CuO/CuSO_4$  soportados sobre sílice, alúmina y bauxita<sup>{Kiel y col., (1992)}</sup>. En formulaciones más complejas, se ha observado que mezclado con óxido de lantano, soportado sobre  $ZrO_2$ , el  $CuO$  muestran un incremento de su actividad  $NH_3$ -SCR<sup>{Mizuno y col., (1991)}</sup>, sugiriéndose que los óxidos en este sistema adoptan la forma de  $La_2CuO_4$ , y que la alta actividad se debe a una gran dispersión del cobre en la superficie del soporte.

Otro importante grupo de materiales ensayados como catalizadores en el proceso  $NH_3$ -SCR son las zeolitas. Se ha investigado un gran número de zeolitas de *tipo Y*<sup>\*</sup>, monointercambiadas con metales<sup>{Seiyama y col., (1977)}</sup>, observándose que la actividad catalítica disminuye en el orden:



Uno de los sistemas más activos son los basados en cobre, en los que se observa actividad catalítica a temperaturas muy bajas ( $50^\circ C$ ), con el máximo de actividad situado en torno a  $120^\circ C$ , y con una selectividad a  $N_2$  de aproximadamente el 70%.

También son activos otros sistemas zeolíticos intercambiados con cobre, como la *mordenita*<sup>†</sup><sup>{Brandin y col., (1989); Choi y col., (1991)}</sup>, y la *ZSM-5*<sup>‡</sup><sup>{Komatsu y col., (1994)}</sup>. De este último sistema, algunos autores<sup>{Centi y col., (1992)}</sup>, han indicado que su actividad es superior a la mostrada por  $V_2O_5/TiO_2$ . Se ha podido comprobar que sobre la actividad de los sistemas zeolíticos, influyen los parámetros habituales en este tipo de soporte: la carga y grado de intercambio del ión metálico<sup>{Seiyama y col., (1977); Komatsu y col., (1994)}</sup>, la estructura de poros<sup>{Seiyama y col., (1977)}</sup>, y la relación  $Si/Al$  de la zeolita<sup>{Moretti, (1994)}</sup>. En iguales condiciones de intercambio iónico, la

\* Las Zeolitas *tipo Y* o *Linde Y*, son zeolitas sintéticas, con una estructura subyacente básica similar a la de la faujasita, que presenta simetría cúbica, en la que el tamaño de sus poros oscila alrededor de los 10 Å, y presentan una relación  $Si/Al$  entre 1,5 y 3.

† La *mordenita* es una zeolita natural, con una relación  $Si/Al$  de 5,5 lo que la convierte en el más silíceo de los minerales zeolíticos naturales.

‡ La zeolita sintética *ZSM-5*, pertenece a un grupo genérico denominado ZSM (Zeolita Socony Mobil), con tamaños de poro alrededor de 6 Å, y una relación  $Si/Al$  que puede oscilar entre 20 e  $\infty$ . La *ZSM-5* también se anota como MFI (de Mobil FIve), según el código internacional de tres letras para designar a estos compuestos.



disminución de la relación Si/Al incrementa la actividad, mientras que un exceso de cobre provoca un decrecimiento de la actividad por bloqueo de los poros. En presencia de oxígeno se incrementa la actividad y la reacción es selectiva para  $N_2$  {Komatsu y col., (1994)}. El gran problema de este grupo de catalizadores es la desactivación generalmente irreversible, que sufren por el agua y  $SO_2$ .

Un tercer grupo, aunque de menor importancia, son los metales nobles. De manera general, aunque las conversiones conseguidas son buenas (principalmente con platino) {Markvart y Pour, (1967)}, estos sistemas no son efectivos en la mayoría de las aplicaciones de este proceso debido a su baja estabilidad en presencia de compuestos de azufre.

Finalmente, el carbón activo también ha mostrado actividad en el proceso  $NH_3$ -SCR. Las propiedades del carbón activo dependen de varios factores, como son el modo de preparación, la textura porosa y la superficie química. La presencia de heteroátomos (oxígeno y nitrógeno), y de grupos funcionales (carboxilato, carbonilo, alcohol, etc.) que actúan como centros de adsorción, tiene también una influencia determinante. Respecto a la reacción que nos ocupa, se ha observado que la conversión del NO aumenta tras un tratamiento ácido superficial y al incrementar la concentración de oxígeno. Desafortunadamente, en las condiciones de reacción parte del carbón se gasifica a  $CO_2$ .

En resumen, cada sistema tiene sus ventajas e inconvenientes, así por ejemplo los catalizadores basados en óxido de hierro, catalizan la oxidación de  $SO_2$  en  $SO_3$  formándose sulfatos de hierro. Por su parte, el  $Cr_2O_3$  a altas temperaturas oxida el amoníaco en óxido nítrico, mientras que los catalizadores que contienen  $MnO_x$ ,  $NiO$  o  $Co_2O_3$ , se envenenan fácilmente con ácido sulfúrico, y las zeolitas son desactivadas por el agua. Por todo ello, actualmente en centrales térmicas los catalizadores más adecuados son los basados en  $V_2O_5/TiO_2$ , promovidos con  $MoO_3$  y  $WO_3$ , por presentar un mejor rendimiento en este tipo de aplicaciones.

A pesar de la gran variedad de sistemas catalíticos empleados, la mayoría de los estudios mecanísticos se han realizado sobre los sistemas a base de óxido de vanadio y sobre zeolitas, debido a su mayor actividad y selectividad. De este modo, diversos autores han observado que en los sistemas  $V_2O_5$  {Inomata y col., (1980)}, y  $V_2O_5/TiO_2$  {Bosch y Janssen, (1998) y referencias internas; Janssen y col., (1987)}, el amoníaco se adsorbe rápidamente en sitios ácidos tipo Brønsted, formando especies  $NH_4^+$  superficiales {Schneider y col., (1994)}, o en sitios ácidos tipo Lewis como especies  $NH_x$  ( $x=1-3$ ) adsorbidas {Kantcheva y col., (1992)}, las cuales reaccionan con NO a través de un *mecanismo de tipo Eley-Rideal*\*. Se han propuesto una gran variedad de centros activos como: dos grupos  $V^{5+}=O$  adyacentes {Janssen, (1999) y referencias internas},  $V^{5+}=O$  y grupos hidroxilo superficiales {Kantcheva y col., (1994)}, sitios ácidos Brønsted como grupos hidroxilo de vanadio  $>V-OH$  {Chen y Yang, (1993)}, o incluso vacantes de oxígeno y grupos hidroxilo {Duffy y col., (1993)}, indicándose que la regeneración de algunos de estos centros podría requerir la presencia de oxígeno {Părvulescu y col., (1998)}.

No obstante, otros autores sugieren que en el sistema  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  {Takagi y col., (1976)}, el proceso  $NH_3$ -SCR transcurre a través de un *mecanismo de tipo*

---

\* En un mecanismo de tipo *Eley-Rideal*, sólo uno de los reactivos es adsorbido en la superficie del catalizador, reaccionando con el segundo reactivo en fase gas para generar los productos de reacción.

*Langmuir-Hinshelwood*\*{Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas}, reaccionando especies de amoníaco adsorbidas con  $\text{NO}_2$  adsorbido, formado previamente por oxidación de NO con oxígeno de la fase gaseosa. En zeolitas, también se ha sugerido un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood{Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas}, con especies de  $\text{NH}_3$  adsorbidas fuertemente y NO débilmente adsorbido, proponiéndose como centros activos especies constituidas por dos iones de cobre adyacentes{Moretti, (1994); Komatsu y col., (1994)}.

Una tercera opción, dado que ninguno de los anteriores mecanismos ha sido capaz de explicar todas las observaciones experimentales, sugiere que serían posibles ambos mecanismos simultáneamente{Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas}, considerando que los sistemas a base de óxido de vanadio tendrían dos funciones catalíticas, a modo de un *catalizador bifuncional*, una *ácida* y otra *redox*{Dumesic y col., (1996)}, que pueden actuar de forma simultánea. Los centros de interacción ácido-base serían  $\text{V}^{5+}\text{-OH}$ , que con amoníaco formarían  $\text{V}^{5+}\text{-ONH}_4$ , y las especies involucradas en un ciclo de tipo *redox* serían de la forma  $\text{V=O}^{2+}$  y  $\text{V}^{5+}\text{-OH}$ , estando las dos funciones íntimamente relacionadas en el mecanismo global{Dumesic y col., (1996)}.

En otros sistemas, como los catalizadores a base de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ {Duffy y col., (1994)}, el mecanismo es muy similar al de los sistemas de tipo  $\text{V}_2\text{O}_5$ . En  $\text{CuO/NiO}$  soportado en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ {Blanco y col., (1993)}, se ha observado la reducción del cobre a especies  $\text{Cu}^+$ , sugiriendo que en este caso tendría mayor relevancia el mecanismo de tipo *redox*.

El mayor problema que presenta la aplicación práctica del proceso  $\text{NH}_3$ -SCR consiste precisamente en la desactivación o envenenamiento del catalizador, ya sea por ataque químico de la fase activa, ya por inducir cambios estructurales o el bloqueo de poros en el soporte. Entre los agentes que actúan como venenos se encuentran los halógenos, metales alcalinos, arsénico, plomo, fósforo y azufre, que se encuentran en muy variada proporción según sea el proceso de combustión y la naturaleza del combustible empleado{Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas}. Así por ejemplo, los catalizadores de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ , promovidos por wolframio o molibdeno, utilizados industrialmente desde hace tiempo, son inhibidos por los iones alcalinos ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , etc.), debido a que estos iones interactúan con los grupos vanadilo de la superficie<sup>†</sup>, reduciéndose la acidez Lewis muy acusadamente{Lietti y col., (1993)}.

Debe resaltarse también el papel perjudicial del agua, omnipresente en todas las emisiones, en concentraciones normalmente superiores al 15%. Esta molécula, aunque no puede considerarse un veneno genuino, pues es eliminada por calentamiento, tiene un efecto muy perjudicial en la conversión del NO, debido a que compite con el amoníaco por los mismos sitios activos. En este sentido, la principal ventaja probada del catalizador  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  reside en que el agua se adsorbe más débilmente que el amoníaco en su superficie{Odenbrand y col., (1991); Topsøe y col., (1992)}. Más aún, la superficie hidroxilada presenta una mayor densidad de sitios ácidos de Brønsted, que interactúan con amoníaco.

La desactivación del catalizador provoca un incremento de las emisiones, no sólo de  $\text{NO}_x$ , sino también del amoníaco no consumido. Este, es un re-

\* En un mecanismo de tipo *Langmuir-Hinshelwood*, los reactivos son adsorbidos en la superficie del catalizador, reaccionando posteriormente para generar los productos de reacción.

† Los grupos vanadilo ( $\text{V=O}^{2+}$ ) se comportan como cationes formando *complejos vanadilo* que suelen unir cuatro ligandos. Estos autores{Lietti y col., (1993)}, proponen la transformación de los iones alcalinos en aniones óxido de carácter marcadamente básico, que actuarían como ligandos del catión vanadilo.

ductor caro y dentro de ciertos límites es un contaminante en sí mismo, como todos los reductores que contienen nitrógeno, de ahí el interés en otros reductores más baratos y menos contaminantes, como pueden ser los hidrocarburos.

### 1.5.2.2. SCR con hidrocarburos como reductores (HC-SCR).

Actualmente el proceso de reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  con hidrocarburos o HC-SCR, es considerado como el modo más prometedor de eliminar  $\text{NO}_x$ . La principal ventaja de esta reacción es que usa una mezcla gaseosa muy similar a la encontrada en las salidas de gases contaminantes de algunas instalaciones y de motores diesel, y que no precisa adicionar reactivos potencialmente contaminantes.

El proceso catalítico fue ensayado por primera vez en zeolitas intercambiadas con cobre, a finales de los años 80, por el grupo de Iwamoto<sup>{Iwamoto, (1990); Iwamoto y col., (1990)}</sup>, y por el de Held<sup>{Held y Koenig, (1987)}</sup>, de manera independiente. Estos autores mostraron que la actividad catalítica del Cu-ZSM-5 para la eliminación de NO, podía incrementarse considerablemente mediante la adición de pequeñas cantidades de hidrocarburos en presencia de un exceso de oxígeno. Posteriormente, se ha observado actividad catalítica para esta reacción en otros sistemas zeolíticos: H-ZSM-5<sup>{Hamada y col., (1990)}</sup>, mordenita<sup>{Sato y col., (1992)}</sup>, ferrierita<sup>{Li y Armor, (1993); Witzel y col., (1994)}</sup>, y ZSM-5<sup>{Sato y col., (1992); Witzel y col., (1994)}</sup>. Los primeros esfuerzos para utilizar un proceso HC-SCR de manera comercial se realizaron en fuentes móviles de NO, concretamente en vehículos equipados con motores *diesel*<sup>{Shelef, (1995)}</sup>. Iwamoto y colaboradores<sup>{Iwamoto y Mizuno, (1993)}</sup>, dan referencia de más de 50 catalizadores utilizados en el curso de los años 1991-1992, que promueven el proceso SCR de NO en exceso de oxígeno y con gran variedad de hidrocarburos utilizados como reductores. De entre todos los hidrocarburos posibles, los más utilizados son las parafinas y olefinas  $\text{C}_3$  y  $\text{C}_4$ , y el metano por su alta disponibilidad comercial. Además, el gas natural contiene más del 90% de metano, siendo ampliamente usado como combustible, de ahí el interés de los recientes desarrollos para hacer efectivo el proceso  $\text{CH}_4$ -SCR<sup>{Li y Armor, (1991); Loughran y Resasco, (1995); Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas}</sup>.

El proceso de reducción catalítica selectiva con hidrocarburos, puede esquematizarse con la ecuación global [I-51],



proceso que se realiza en presencia de oxígeno. Una de las reacciones colaterales más importantes que suele tener lugar es la oxidación del hidrocarburo con el oxígeno presente (ec.[I-1]), así como la reducción parcial del NO a  $\text{N}_2\text{O}$ , la oxidación incompleta del hidrocarburo para producir CO, y la generación de otros compuestos como cianatos, cianuro de hidrógeno, etc.

Como se ha indicado anteriormente, se han investigado gran cantidad de sistemas catalíticos, persiguiendo obtener la máxima actividad catalítica, evitar las reacciones colaterales (selectividad), y la máxima estabilidad. De entre todos los grupos estudiados, a continuación se detallarán algunos resultados obtenidos con *zeolitas* y sistemas basados en *óxidos metálicos*, por ser los grupos más importantes, debido a la cantidad de estudios realizados y a la bondad de los resultados obtenidos<sup>{Pârvulescu y col., (1998); Traa y col., (1999)}</sup>.

### 1.5.2.2.1. Las zeolitas como catalizadores de HC-SCR.

Como se ha comentado anteriormente, estos sistemas también son activos en la descomposición catalítica de NO, aunque la temperatura necesaria es más elevada ( $\approx 600^\circ\text{C}$ ), que la requerida para el proceso HC-SCR ( $\approx 400^\circ\text{C}$ ). En la mayoría de los estudios con zeolitas, se utilizan como reductores alcanos y alquenos, siendo en general los primeros menos activos que los segundos. Así por ejemplo, se ha estudiado la reducción con propano<sup>{Gopalakrishnan y col., (1993)}</sup>, sobre las zeolitas *mordenita*, *tipo X\**, *tipo Y*, y *ZSM-5* intercambiadas con Cu, a temperaturas comprendidas entre 200 y  $600^\circ\text{C}$ . La reacción global que tiene lugar puede expresarse como:



observándose que la actividad se incrementa en el orden:



Con la zeolita más activa se obtienen conversiones de NO superiores al 90% a temperaturas relativamente bajas ( $400^\circ\text{C}$ ), actuando el oxígeno como promotor en una concentración alrededor del 1%. Otros autores también han comprobado la alta actividad de este sistema en comparación con otros como H-ZSM-5 y  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>{Shelef y col., (1994)}</sup>. Sin embargo, entre las desventajas destacan la oxidación del hidrocarburo por encima de  $400^\circ\text{C}$ , la conversión incompleta del propano que produce pequeñas cantidades de CO y, por encima de todo, la drástica disminución de la actividad que ejerce la presencia de agua<sup>{Gopalakrishnan y col., (1993)}</sup>. Otros autores<sup>{Radtko y col., (1994)}</sup>, han encontrado además, la formación de subproductos como cianuro de hidrógeno (3%), y  $\text{N}_2\text{O}$ .

La amplia investigación realizada, sobre todo en este sistema Cu-ZSM-5, ha generado una gran cantidad de datos de interés mecanístico. Así, se ha observado que el comportamiento catalítico en muchos casos depende, de la *relación Si/Al* de la zeolita<sup>{Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas}</sup>, y que los *sitios ácidos* juegan un papel importante en la reacción. No en vano, ya en estudios previos<sup>{Hamada y col., (1990); Hamada y col., (1991)}</sup>, se había observado que mezclas de óxidos y catalizadores sólidos superácidos presentan una alta actividad en la reducción de NO con hidrocarburos<sup>{Li y Armor, (1994); Shelef, (1995); Satsuma y col., (1995); Halasz y col., (1996); Halasz y col., (1995); Szanyi y Paffett, (1996)}</sup>.

Respecto a la *selectividad*<sup>†</sup> de la reacción, diversos autores suelen relacionarla con la cantidad de sitios ácidos, así como con su fuerza, aunque los resultados son contradictorios. Así, aunque se ha probado que la selectividad para la reacción  $\text{CH}_4\text{-SCR}$  en zeolitas en *forma H*, es decir intercambiada con protones<sup>{Yogo y col., (1993)}</sup>, depende de la cantidad de sitios ácidos, en el caso de la

\* La zeolita *tipo X* o *Linde X*, es una zeolita sintética con estructura parecida a la *tipo Y*, pero con una relación Si/Al entre 1 y 1,5.

† Los términos *reducción catalítica selectiva* y *no selectiva* con respecto a hidrocarburos (HC-SCR), fue definida para catalizadores Cu-ZSM-5 por Iwamoto y Hamada<sup>{Iwamoto y Hamada, (1991)}</sup>. Ellos denominaron catalizador no selectivo a aquel que en presencia de oxígeno (necesario en el proceso), no era capaz de reducir el NO, ocurriendo únicamente el proceso de oxidación del hidrocarburo. Generalmente el metano y el etano eran considerados reductores no selectivos, y todos los otros selectivos; sin embargo, el desarrollo de nuevos catalizadores ha mostrado que el metano puede actuar como un reductor selectivo<sup>{Iwamoto, (1994)}</sup>.



reacción  $C_3H_6$ -SCR en sistemas basados en mordenita y H-ZSM-5<sup>{Satsuma y col., (1995)}</sup>, las propiedades ácidas no afectan a la selectividad.

También parece probado que la *microporosidad* de la zeolita ejerce una gran influencia en la actividad catalítica<sup>{Yokohama y Misono, (1994)}</sup>. El estudio comparativo de hidrocarburos saturados con diferente grado de ramificación de cadena<sup>{Witzel y col., (1994)}</sup>, muestra que las zeolitas ejercen un fuerte efecto de *tamiz molecular* en la reacción HC-SCR, favoreciéndose el proceso a medida que aumenta el grado de penetración del hidrocarburo en la zeolita. Sin embargo, el proceso de combustión no se ve afectado, indicando que tiene lugar fuera del sistema de poros de la zeolita.

La naturaleza, carga, y propiedades *redox* de los *cationes implantados* también es importante, y la estructura de la zeolita podría constreñir la ubicación de las especies metálicas en cierta coordinación y determinar una cierta configuración electrónica debido a sus interacciones con los sitios intercambiados<sup>{Pârvulescu y col., (1998)}</sup>. Zeolitas intercambiadas con Cu<sup>{Iwamoto, (1994); Tabata y col., (1994)}</sup>, y Ce<sup>{Yokohama y Misono, (1994)}</sup>, constituyen catalizadores selectivos en la reducción de NO en presencia de hidrocarburos de dos o más carbonos ( $C_{2+}$ ). De otro lado, el Co, Mn, Ni<sup>{Li y Armor, (1991)}</sup>, Ga, In<sup>{Li y Armor, (1994); Kikuchi y col., (1996)}</sup>, exhiben selectividad en la reducción con metano. Se ha indicado que en esta reacción (HC-SCR utilizando Cu-ZSM-5), el  $NO_2$  es un posible intermedio de reacción<sup>{Shelef y col., (1994)}</sup>, teniendo lugar por tanto, un mecanismo *redox*, donde los iones cobre en sus distintos estados de oxidación jugarían un papel esencial. En esta línea, estudios realizados con isobutano<sup>{Petunchi y col., (1993)}</sup>, sugieren que el oxígeno es necesario para formar  $NO_2$  y para mantener una relación  $Cu^{2+}/Cu^+$  favorable.

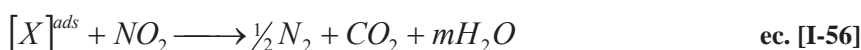
En cuanto a la *naturaleza del reductor*, se ha comprobado el efecto positivo que la utilización de los denominados agentes reductores selectivos conlleva (alquenos o alquinos –etileno, propeno, acetileno–)<sup>{Yogo y col., (1993); Ukisu y col., (1993)}</sup>, siendo las olefinas mucho más efectivas que las parafinas independientemente del número de carbonos<sup>{Matsumoto y col., (1994)}</sup>. La actividad con estos hidrocarburos se consigue a temperaturas bastante bajas (200-400°C), aunque la temperatura exacta y el grado de selectividad depende también del metal implantado en la zeolita. Asimismo se ha mostrado que diversos compuestos orgánicos oxigenados como los alcoholes (metanol, etanol, propanol), acetaldehído, acetona, metil-etil-cetona y 1,4-dioxano, muestran una actividad cercana a la registrada con propeno<sup>{Montreuil y Shelef, (1992)}</sup>.

Respecto a la influencia del *contenido en oxígeno* en la mezcla de reacción, se ha observado que ejerce un efecto promotor de la actividad<sup>{Iwamoto, (1994); Tabata y col., (1994); Yokohama y Misono, (1994); Li y Armor, (1991); Li y Armor, (1994); Kikuchi y col., (1996); Bosch y Janssen, (1988); Shelef, (1995); Pârvulescu y col., (1998)}</sup>, y que puede afectar a la selectividad del proceso<sup>{Radtke y col., (1994); d'Itri y Sachtler, (1992)}</sup>. Estos estudios muestran que generalmente la máxima selectividad se alcanza con una relación  $O_2/C_{2+}$  suficiente para una total combustión del hidrocarburo (condiciones estequiométricas)<sup>{d'Itri y Sachtler, (1992)}</sup>. A mayores concentraciones de oxígeno (lo normal en las emisiones contaminantes), la selectividad baja, aunque en algunos sistemas como Cu-ZSM-5, permanece substancialmente mayor que la obtenida en presencia de reductores no selectivos como el  $CH_4$  o CO.

A raíz de la variabilidad de resultados tanto de actividad como de selectividad observados, es indudable que la reacción de reducción catalítica selectiva de NO tanto con hidrocarburos  $C_{2+}$  como con  $CH_4$  es muy compleja. Se han

propuesto diversos mecanismos, que pretenden explicar entre otras cosas, las diferencias de selectividad observada.

- i. Así, para los sistemas catalíticos que exhiben selectividad con metano ( $\text{CH}_4$ -SCR) (Como por ejemplo Ga- e In-ZSM-5), pero que no son selectivos con hidrocarburos  $\text{C}_{2+}$ , se ha afirmado<sup>{Yogo y col., (1992); Sasaki y col., (1992); Pentunchi, Sill y col., (1993); Li y Armor, (1994); Shelef, Montreuil y col., (1994)}</sup>, que la *formación de especies  $\text{NO}_2$*  es el paso determinante del proceso (ec.[I-53]), ya que estas especies son más reactivas, y una vez adsorbidas en el catalizador reaccionan con el metano. La reacción global ocurre a través de las siguientes etapas:



donde  $[\text{X}]$ , es un intermedio de reacción hidrocarbonado, generalmente adsorbido en la superficie del catalizador. No obstante, la activación del metano en estas zeolitas, que representa una etapa clave del proceso, no está muy clara. Algunos autores<sup>{Cowan y col., (1995); Li y col., (1994)}</sup>, han sugerido que la reacción de la ec.[I-59], podría tener lugar en vez de la mostrada en la ec.[I-54]:



donde el radical metilo formado podría ahora reaccionar con NO o con  $\text{NO}_2$  o incluso con el dióxido de nitrógeno adsorbido  $\text{NO}_2^{\text{ads}}$ , para formar nitrometano<sup>{Cowan y col., (1995)}</sup>, que reacciona rápidamente hacia  $\text{N}_2$ <sup>{Tanaka y col., (1994)}</sup>.

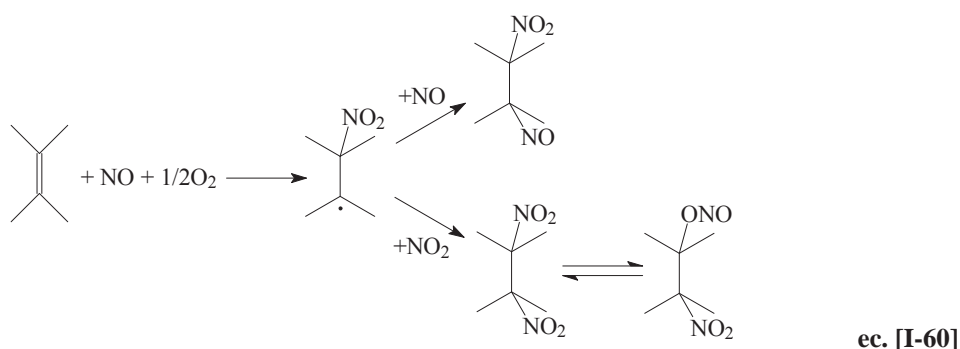
- ii. En un segundo grupo se encuentran los sistemas selectivos con hidrocarburos  $\text{C}_{2+}$ , pero no selectivos con metano (principalmente Cu- y Ce-zeolitas). Para ellos, se ha propuesto que actuarían como un *catalizador bifuncional* en el que el hidrocarburo es activado por el substrato zeolítico mientras que el NO es activado por el metal intercambiado<sup>{Walter, (1995)}</sup>. Este mecanismo ha sido sugerido tanto para sistemas óxido<sup>{Ukisu y col., (1993); Ukisu y col., (1991)}</sup>, como para zeolitas intercambiadas con metales<sup>{Obuchi y col., (1992); Burch y Scire, (1994); Petun-chi y Hall, (1993); Gaudin y col., (1996)}</sup>.

Durante el mismo, si el reductor utilizado es un alqueno, se produciría inicialmente una conversión oxidativa del hidrocarburo, que daría lugar a diferentes intermedios de reacción como por ejemplo, radicales isocianato (por reacción con  $\text{NO}_x$ ), compuestos oxigenados, y diversos radicales primarios, que a su vez pueden originar la formación de depósitos carbonados en el catalizador (*coque*). Si el reductor es un alcano, el primer paso sería su transformación en un alqueno en los sitios ácidos<sup>{Buckles y Hutchings, (1995)}</sup>.

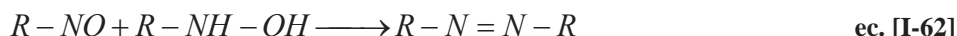
Se ha postulado que la formación de nuevos radicales en los depósitos carbonados pueden reducir el NO<sup>{Obuchi y col., (1992)}</sup>, y en general que el NO puede reaccionar con materiales carbonosos<sup>{Yang y col., (2000)}</sup>. De este modo, se

ha sugerido que el intermedio de reacción clave es el coque formado en la zeolita y las especies de tipo  $\text{NO}_2$  formadas en los sitios de cobre intercambiado {Chajar y col., (1994); Sasaki y col., (1992)}, mientras que el papel del oxígeno no es relevante en la activación del hidrocarburo, pero es crucial en la formación de las especies  $\text{Cu-NO}_2$  {Ansell y col., (1993)}. Actualmente no está aún muy claro como se forman los depósitos de coque, ni su magnitud y relevancia en el proceso, pero si la importancia de la formación de los radicales primarios para la generación de estos depósitos, lo que explicaría la dependencia del proceso con la naturaleza del hidrocarburo.

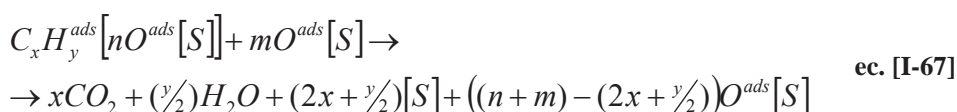
Otro aspecto mecanístico de la reacción concierne a la posible formación de *nitrocompuestos* con los radicales primarios, ya que según algunos autores {Yokohama y Misono, (1994); Hayes y col., (1994); Hayes y col., (1996)}, estas especies deberían considerarse como intermedios de reacción (ec.[I-60]).



Se ha sugerido que la posterior reducción de las especies nitro a nitrógeno ocurre a través de las siguientes etapas {Hayes y col., (1996); Hayes y col., (1994)}:



- iii. Finalmente, también se han sugerido mecanismos de tipo *redox* para diferentes sistemas como pueden ser las zeolitas intercambiadas con cobre, donde ocurriría la oxidación y reducción sucesivas de la superficie del catalizador por el NO y el hidrocarburo. El papel del hidrocarburo consistiría en reducir la superficie del catalizador, ocurriendo la descomposición del NO en dichos centros reducidos {Inui y col., (1994)}, conforme al esquema siguiente:



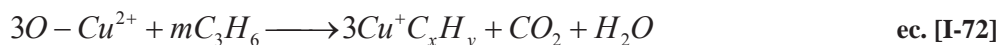


Por todo ello, en los estudios mecanísticos, se ha hecho especial hincapié en la determinación del estado de oxidación del metal intercambiado, especialmente en los sistemas con cobre, donde se considera que esta información es crucial para comprender tanto el mecanismo de descomposición catalítica de NO como el de reducción catalítica selectiva<sup>{Shelef, (1993)}</sup>.

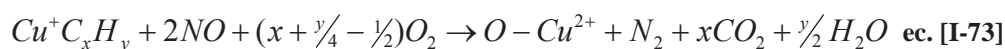
Los primeros trabajos llevados a cabo con esta finalidad, observaron la reducción térmica de los iones cúpricos en Cu-mordenita<sup>{Kasai y col., (1977)}</sup>, así como la interconversión entre estados de oxidación de los iones cobre en condiciones de vacío<sup>{Jacobs y Beyer, (1979)}</sup>. Los estudios posteriores se han centrado fundamentalmente en el sistema Cu-ZSM-5, donde se ha observado igualmente la reducción de iones cúpricos a cuprosos mediante tratamiento en vacío a altas temperaturas, puesto de manifiesto mediante estudios de quimisorción de CO<sup>{Iwamoto, Yahiro, Tanda y otros, (1991)}</sup>, de desorción de oxígeno<sup>{Valyon y Hall, (1993); Li y Armor, (1991)}</sup>, mediante espectroscopia XANES<sup>{Liu y Robota, (1993)}</sup>, y por resonancia paramagnética electrónica (EPR)<sup>{Kuchеров y col., (1985); Kuchеров y col., (1984)}</sup>. Sin embargo, la reducción térmica de los iones Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>+</sup> en el sistema Cu-ZSM-5, no se produce cuando las especies de cobre se encuentran bien aisladas y dispersas en la estructura de la zeolita.

También se ha estudiado sobre Cu-ZSM-5 la reducción a alta temperatura (500°C), con mezclas de gases reductores (metano, propeno, etanol)<sup>{Kuchеров y col., (1994); Kuchеров y col., (1995); Kuchеров, Gerlock y otros, (1995)}</sup>, observándose que el metano es capaz de reducir los iones cúpricos, pero no cuando hay gran concentración de oxígeno (condiciones SCR)<sup>{Kuchеров y col., (1995)}</sup>. El propeno puede producir también la reducción de los iones Cu<sup>2+</sup> incluso a temperatura ambiente, pero en condiciones fuertemente oxidantes como son SCR, todos los iones se encuentran en su más alto estado de oxidación Cu<sup>2+</sup><sup>{Kuchеров y col., (1995)}</sup>. Por su parte, el etanol es un reductor mucho menos activo en la reducción del cobre<sup>{Kuchеров y col., (1995)}</sup>.

Estudios realizados mediante espectroscopia XANES sobre el sistema Cu-ZSM-5 tratado con hidrocarburos<sup>{Liu y Robota, (1994)}</sup>, revelan la presencia de especies Cu<sup>+</sup> diferentes de aquellas formadas a través de la autorreducción por desorción de oxígeno<sup>{Liu y Robota, (1993)}</sup>. Así por ejemplo, en el caso de la utilización de propeno<sup>{Liu y Robota, (1994)}</sup>, los iones cuproso se formarían mediante el proceso *redox*:



donde C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> representa un resto hidrocarbonado que puede proceder de más de una molécula de propeno. Estas nuevas especies interaccionan con NO ocurriendo la reducción del mismo y la regeneración de las especies cúpricas.



Los estudios realizados por espectroscopia XPS, indican que la *radiación X* induce la reducción de los iones cúpricos<sup>{Jirka y Bosacek, (1991); Shapiro y col.,</sup>



(1994)}, durante la adquisición del espectro. Bajo condiciones de baja potencia del haz de rayos X, se ha podido examinar el estado del cobre en estos sistemas catalíticos, llegándose a la misma conclusión: independientemente del poder reductor del gas de tratamiento, en condiciones SCR, el cobre se encuentra predominantemente como  $\text{Cu}^{2+}$  {Shapiro y col., (1994)}.

Se debe hacer notar, que en los trabajos citados, la determinación del estado de oxidación del cobre se ha hecho *a posteriori*, y no bajo las condiciones reales de reacción *in situ* (temperatura y presión), lo que debe ser tenido en cuenta en la interpretación de los resultados.

A pesar del buen comportamiento catalítico general, las zeolitas son muy sensibles al vapor de agua y rápidamente se desactivan {Iwamoto y col., (1991); Lan y col., (1996); Li y Armor, (1993); Li y Armor, (1991); Bosch y Janssen, (1988) y referencias internas; Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas}. Ésta desactivación originada por la presencia de agua, se debe a la suma de al menos dos efectos; por un lado la *adsorción competitiva* sobre los iones cobre {Mizumoto y col., (1979)}, que además puede afectar a la *reoxidación del cobre* reducido {Yu y Kevan, (1991)}, o incrementar el oxígeno quimisorbido {Iwamoto y col., (1977)}; y por otro la *modificación irreversible de la estructura de la zeolita* {Lan y col., (1996)}, que puede llegar a ser bastante drástica, y es debida a la contribución de varios factores. El primero que cabe citar es la *modificación de la geometría de los sitios activos metálicos*, consecuencia de variaciones en la forma de coordinación, la posición en la zeolita {Wichterlova y col., (1993)}, o incluso la sinterización de la fase metálica {Shelef y col., (1994); Wichterlova y col., (1993)}. En segundo lugar se señala como responsable la *desaluminización de la estructura*, que conlleva una modificación de la acidez Brønsted {Lan y col., (1996); Petunchi y Hall, (1994)}. Por último, y como caso extremo se puede llegar a la destrucción de la estructura tridimensional de la zeolita, debido al crecimiento de cristales de  $\text{CuO}$  {Kharas y col., (1993); Lan y col., (1996)}. La modificación de la acidez produce cambios en la quimisorción de las moléculas de reactivos, mientras que la desaluminización conduce a la formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  {Lan y col., (1996)}. Simultáneamente, parte de los “clusters” de  $\text{CuO}$ , inicialmente formados en la parte silíceas de la zeolita, comienzan a formarse en la parte aluminica segregada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), lo que conlleva la pérdida de sitios de intercambio iónico {Lan y col., (1996)}, e incluso la formación del compuesto  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , inactivo en el proceso de reducción catalítica de  $\text{NO}_x$  {Lan y col., (1996)}. Todas estas alteraciones estructurales van acompañadas de la modificación de la interacción de la zeolita con el hidrocarburo {Radtko y col., (1995)}.

Los compuestos que contienen azufre, como es el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de azufre, frecuentemente presentes en las emisiones contaminantes, representan otro grupo importante de agentes desactivantes de estos sistemas a base de zeolitas {Pârvulescu y col., (1998); Kikuchi y col., (1991); Wichterlova y col., (1993)}. El  $\text{SO}_2$  de carácter ácido, interacciona con la superficie modificando la acidez de esta, al tiempo que se adsorbe irreversiblemente sobre los centros activos del catalizador {Bosch y Janssen, (1988)}.

En consecuencia, y a pesar de que el proceso HC-SCR en sistemas zeolíticos tiene lugar con altas conversiones y selectividades, la desactivación de los mismos origina, aparte de una merma en la conversión de  $\text{NO}_x$ , y la consiguiente emisión de importantes cantidades de hidrocarburos no transformados, la generación de complejos nitrato-nitrito u otros compuestos orgánicos

como isocianatos R-NCO o cianatos R-OCN<sup>{Misono y Kodo, (1991)}</sup>. Todo ello, constituye un escollo muy importante que ha de ser abordado y resuelto por investigaciones futuras, si se pretende que el proceso HC-SCR pueda ser una alternativa a los que actualmente se encuentran en funcionamiento basados en el amoníaco.

#### 1.5.2.2.2. Óxidos metálicos soportados, como catalizadores de HC-SCR.

La baja estabilidad de los sistemas zeolíticos y en particular de la Cu-ZSM-5, ha sembrado serias dudas sobre su posible uso práctico<sup>{Liu y Robota, (1994); Liu y Robota, (1993); Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas}</sup>, por lo que se han investigado otros grupos de catalizadores en el proceso HC-SCR<sup>{Fokema y Ying, (2001)}</sup>. Las investigaciones realizadas parecen indicar que la alta actividad de los sistemas zeolíticos, y en concreto de Cu-ZSM-5, se debe a las propiedades ácidas de este material<sup>{Kintaichi y col., (1990)}</sup>, a la estabilización de los iones Cu<sup>+</sup> en el esqueleto zeolítico<sup>{Iwamoto, (1990)}</sup>, y a la alta dispersión a nivel atómico alcanzada por los iones cobre<sup>{Iwamoto, (1990)}</sup>. Siguiendo estas conclusiones, sería posible *a priori*, encontrar un sistema catalítico activo en HC-SCR soportando un ión de transición en una matriz inerte con propiedades similares al ZSM-5, que estabilice y proporcione una alta dispersión del ión metálico, y que sea lo bastante inerte en el proceso de oxidación del hidrocarburo.

Por ello, como alternativa a las zeolitas se han propuesto óxidos metálicos como soporte catalítico, ya que son considerablemente más estables termodinámicamente y su composición química puede ser variada mucho más ampliamente que la de las zeolitas. Además, al ser menos porosos, presentan menos impedimentos para la difusión de reactivos y productos hacia y desde los centros activos.

La utilización de catalizadores basados en metales soportados del grupo del platino (Ag, Au, Pt, Pd), sobre óxidos metálicos<sup>{Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas; Schießer y col., (2001); Burch y col., (2002)}</sup>, de formulación general Pt/M'O<sub>y</sub>, apenas si tiene uso práctico debido a su escasa estabilidad, principalmente por su envenenamiento por compuestos que contienen azufre. Sin embargo, los óxidos metálicos soportados MO<sub>x</sub>/M'O<sub>y</sub>, han abierto nuevas expectativas, de modo que se han realizado un gran número de estudios sobre los mismos<sup>{Sato y col., (1992) y referencias internas; Bethke, Kung y col., (1995) y referencias internas; Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas; Fritz y Pitchon, (1997) y referencias internas; Fokema y Ying, (2001) y referencias internas; Centi y Perathorn, (1995) y referencias internas}</sup>, ya que a pesar de ser en general menos activos que las zeolitas<sup>{Bethke, kung y col., (1995)}</sup>, y los sistemas basados en rodio (*catalizadores de tres vías*), presentan mejor estabilidad frente al agua<sup>{Bethke y col., (1994)}</sup>, y son más económicos. A partir de estos estudios se ha podido llegar a una serie de resultados generales que pasamos a resumir.

La mayoría de los óxidos utilizados frecuentemente como soportes catalíticos (SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, y NiO), no son activos en el proceso HC-SCR, ni siquiera en presencia de los reductores más activos (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> o C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). Los sistemas óxido, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, y ZrO<sub>2</sub> son moderadamente activos<sup>{Kintaichi y col., (1990); Delahay y col., (1998); Pasel y col., (2000)}</sup>, mientras que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los compuestos superácidos SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>, presentan en algunos estudios mayor actividad que los anteriores<sup>{Pârvulescu y col., (1998)}</sup>, lo que de nuevo sugiere que la acidez puede jugar un papel importante en estos procesos.

En cuanto a los sistemas catalíticos basados en un óxido metálico de transición soportado sobre óxido ( $\text{MO}_x/\text{M}'\text{O}_y$ ), se ha señalado que con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se observa para los óxidos de Cu, Co y Fe, una actividad HC-SCR comparable a la de los sistemas zeolíticos intercambiados con Co, Ni, y Cu {Bethke, Kung y col., (1995) y referencias internas}. Por otro lado, estudios realizados sobre sistemas de cobre soportado en distintos soportes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , ZSM-5) {Lizuka y col., (1986); Centi y col., (1993); Centi y Perathorner, (1995)}, indican que también son activos en los procesos  $\text{NH}_3$ -SCR, y en la reducción de NO con hidrógeno, siendo los sistemas  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  y  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ , los que han mostrado la mayor actividad, comparable a la presentada por, Cu-ZSM-5 y  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  {Lizuka y col., (1986); Centi y col., (1993); Pietrogiaconi y col., (1999); Pietrogiaconi y col., (2002)}.

Centrando la atención sobre el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , el cual será objeto de estudio en la presente memoria, los antecedentes bibliográficos existentes indican que es activo en diversos procesos como: la *síntesis de metanol* a partir de  $\text{H}_2/\text{CO}$  {Fisher y Bell, (1998); Yamaguchi, (1994)}, en *reacciones de hidrogenación de alquenos* {Yamaguchi, (1994)}, en la reacción de *reducción de NO con CO* {Okamoto y col., (1997); Okamoto y Gotoh, (1997); Okamoto y col., (1998); Zhou y col., (1997)}, en la *descomposición catalítica de  $\text{N}_2\text{O}$*  {Morterra y col., (1998)}, y en el *proceso  $\text{NH}_3$ -SCR* {Lizuka y col., (1986); Centi y col., (1993); Pietrogiaconi y col., (1999); Pietrogiaconi y col., (2002)}. En relación con el *proceso HC-SCR*, se ha estudiado con cierto detalle un óxido doble Cu-Zr- $\text{O}_x$  obtenido por coprecipitación {Bethke y col., (1994); Bethke, Kung y col., (1995)}, que posee una actividad similar a la del Cu-ZSM-5 {bethke y col., (1994)}, y muy superior a la de otros óxidos dobles del mismo tipo M-Zr- $\text{O}_x$  (M = Ni, Mn, Fe o Co) {Bethke y col., (1994); Bethke, Kung y col., (1995); Bethke, Li y col., (1995)}.

También se ha estudiado el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , obtenido por deposición de la fase de cobre sobre la superficie del óxido de circonio mediante distintas técnicas como la *precipitación homogénea* o la *impregnación por humectación incipiente*. Pueden destacarse los siguientes trabajos que utilizan como reductores para el proceso SCR, metano {Aritani y col., (2000)}, *n*-decano {Figueras y col., (1998); Delahay y col., (1996); Delahay y col., (1998); Sadykov y col., (2001)}, o hidrocarburos  $\text{C}_3$  (propano y propeno) {Pietrogiaconi y col., (1999); Pasel y col., (2000); Sadykov y col., (2001)}; en todos los casos se encontró una buena actividad y selectividad a temperaturas inferiores a  $330^\circ\text{C}$ . Se ha sugerido, que las buenas propiedades catalíticas de este sistema se deben a la inercia del  $\text{ZrO}_2$  en la oxidación del hidrocarburo {Germain y Laugier, (1972); Bethke y col., (1994)}, y su habilidad para dispersar Cu {Bethke y col., (1994)}.

Los resultados mencionados anteriormente, han motivado el estudio de la naturaleza de las especies de cobre soportadas en  $\text{ZrO}_2$  {Koeppel y col., (1992); Shimokawabe y col., (1990); Indovina y col., (1999); Pietrogiaconi y col., (1999); Espinós y col., (2002)}, encontrándose la existencia de especies de cobre aisladas y muy dispersas a concentraciones de cobre iguales o inferiores al 3% {Shimokawabe y col., (1990)}, así como una marcada facilidad para reducirse y estabilizarse a  $\text{Cu}^+$ .

Se han ensayado diversos promotores del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ . Entre ellos, el más estudiado han sido los sulfatos {Pasel y col., (2000); Delahay y col., (1998); Delahay y col., (1996); Figueras y col., (1998); Pietrogiaconi y col., (2002)}. Todos estos trabajos muestran que existe una alta interacción entre los sulfatos y las especies de cobre, que disminuye tanto la reducibilidad de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  {Delahay y col., (1998); Figueras y col., (1998)}, como la oxidación de las especies  $\text{Cu}^0$  y  $\text{Cu}^+$  {Delahay y col., (1998); Figueras y col., (1998)}, en las muestras sulfatadas. Además previene la segregación de  $\text{CuO}$  {Figueras y col., (1998); Pietrogiaconi y col., (2002)}, y decrece la accesibilidad del cobre a

otras especies<sup>{Delahay y col., (1998); Figueras y col., (1998)}</sup>, lo que parece indicar que los sulfatos *decoran* a las especies de cobre y agregados de CuO. Estos cambios reducen la actividad del catalizador en la oxidación del reductor (NH<sub>3</sub> o hidrocarburo)<sup>{Pietrogiacomí y col., (2002); {Delahay y col., (1998)}</sup> y del NO<sup>{Delahay y col., (1998); Delahay y col., (1996)}</sup>, procesos que tiene lugar a altas temperaturas (>330°C), por lo que son más selectivos (≈100%), que el sistema sin sulfato. Estos estudios sugieren que en el sistema CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), existe un balance adecuado entre las funciones ácido/base (sulfatos), y *redox* (cobre), proporcionando un catalizador muy selectivo y eficiente en el proceso HC-SCR, existiendo un *mecanismo bifuncional*, donde el carácter ácido/base juega un papel importante sólo a altas temperaturas (≥330°C)<sup>{Delahay y col., (1998); Figueras y col., (1998)}</sup>.

Otro de los promotores empleados en el sistema CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, es la Ag<sup>{Sadykov y col., (2001)}</sup>, indicándose que podría disminuir la fuerza del enlace entre distintas especies adsorbidas (oxígeno, especies N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>), y la superficie del catalizador.

Los estudios sobre los mecanismos de reacción que tienen lugar en los procesos HC-SCR catalizados por óxidos soportados, no son tan numerosos como los realizados sobre sistemas zeolíticos. No obstante, existen varios esquemas generales de reacción propuestos, extraídos fundamentalmente de estudios realizados con zeolitas intercambiadas con cobre, y que se han extrapolado a los sistemas de óxido soportados<sup>{Pârvulescu y col., (1998)}</sup>. Aunque las distintas propuestas ya han sido mencionadas en la página 50 y sucesivas, cuando se abordó el papel de las zeolitas en HC-SCR, se recogen reformuladas nuevamente aquí.

- i. Por un lado se encuentran los mecanismos *bifuncionales* propuestos para zeolitas intercambiadas con cobre<sup>{Obuchi y col., (1992); Burch y Scire, (1994); Petunchi y Hall, (1993); Gaudin y col., (1996)}</sup>, y sistemas óxido<sup>{Ukisu y col., (1993); Ukisu y col., (1991)}</sup>. En ellos se plantea la existencia de una primera etapa consistente en la oxidación del NO a NO<sub>2</sub> en algún tipo de centro activo del catalizador (en el soporte o en los sitios catiónicos)<sup>{Hamada y col., (1991); Montreuil y Shelef, (1992); Sasaki y col., (1992); Petunchi y Hall, (1993); Petunchi y col., (1993); Valyon y Hall, (1993); Ansell y col., (1993); Shelef y Montreuil, (1994); Shelef y col., (1994); Lukyanov y col., (1995)}</sup>. En una segunda etapa se produciría la reacción del NO<sub>2</sub> con especies adsorbidas y activadas del hidrocarburo en la función ácida del catalizador<sup>{Gaudin y col., (1996); Petunchi y Hall, (1993)}</sup>, dando lugar a intermedios de reacción del tipo CH<sub>x</sub>N<sub>y</sub> y CH<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, que se descompondrían posteriormente originando CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>. Este mecanismo asume que los centros de oxidación del NO y de reacción del hidrocarburo son diferentes, siendo por tanto el mecanismo de carácter *bifuncional*.
- ii. Otra propuesta muy similar a la anterior, implica la interacción de NO<sub>x</sub> con depósitos carbonosos poliméricos generados en la superficie del catalizador por el hidrocarburo utilizado como reductor<sup>{Chajar y col., (1994); Sasaki y col., (1992); Burch y Scire, (1994)}</sup>. Esta hipótesis, ha sido motivo de gran controversia, ya que distintos autores proponen que la formación de depósitos carbonosos aumentaría la actividad del sistema<sup>{Ansell y col., (1993)}</sup>, mientras que otros sugieren que desactivarían el catalizador *decorando* los sitios activos<sup>{d'Itri y Sachtleir, (1993)}</sup>. Otros autores indican que el papel de los



depósitos carbonosos en la reducción de NO no es significativo{Burch y Millington, (1993)}.

- iii. Finalmente se encuentran los mecanismos de naturaleza *redox*, en los que interviene el equilibrio entre especies  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$ . En este tipo de mecanismos{Burch y Millington, (1993)}, el papel del hidrocarburo consistiría en generar especies  $\text{Cu}^+$ , sobre las que se adsorbería posteriormente el NO para dar especies mononitrosilo de cobre (I) ( $\text{Cu}^+-\text{NO}$ ){Ansell y col., (1993); Burch y Millington, (1993); Liu y Robota, (1994); Liu y Robota, (1993); Adelman y col., (1996); Curtin y col., (1997); Sarkany y Sachtlar, (1994); Grünert y col., (1994); Pârvulescu y col., (1998); Valyon y May, (1993)}. Aunque se ha indicado que las especies  $\text{Cu}^+$  juegan un papel crucial en los procesos de descomposición catalítica de NO{Li y Hall, (1991)}, el papel en las reacciones de reducción no se conoce con precisión, y el NO podría formar también aductos con las especies  $\text{Cu}^{2+}$ , como indica la espectroscopia IR{Valyon y Hall, (1993); Iwamoto y col., (1992)}, y estos aductos podrían reaccionar de forma diferente con el hidrocarburo adsorbido. Este mecanismo *redox* parece ser el predominante en catalizadores soportados de cobre en ausencia de promotores como el sulfato{Figueras y col., (1998)}.

Respecto de los mecanismos que proponen que el hidrocarburo es activado previamente, se ha observado que gran cantidad de sistemas catalíticos activos en el proceso HC-SCR, ya sean de tipo zeolítico o no zeolítico, poseen superficies ácidas. Se piensa debido a ello que los centros ácidos de la superficie adsorben químicamente el hidrocarburo y lo activan por formación de carbocationes{Shelef, (1995)}, en un proceso muy similar al que ocurre en la iniciación del craqueo catalítico de hidrocarburos. Esta hipótesis viene apoyada por el hecho de que reductores como el CO y  $\text{H}_2$  suelen ser inactivos para esta reacción, además de que soportes con superficies ácidas como la alúmina y la sílico-alúmina son mucho más activos que otros no ácidos como la sílice{Obuchi y col., (1992)}. Por otro lado, la naturaleza del hidrocarburo tiene gran influencia en la reacción, siendo en general los alquenos y alquinos más activos que los alcanos{Siera y col., (1991); Bethke y col., (1994)}, al igual que ocurre en reacciones de craqueo catalítico, siendo especialmente difícil de activar especies con un sólo carbono, como el metanol y el metano{Shelef, (1995)}, lo que está de acuerdo con la baja estabilidad de los carbocationes primarios que puedan formarse. Por todo ello se ha sugerido que la presencia de sitios superficiales ácidos es necesaria para explicar el proceso SCR de NO con hidrocarburos mediante este mecanismo, pero su sola presencia no es suficiente para activar los hidrocarburos más inertes como el metano{Pârvulescu y col., (1998); Shelef, (1995)}.

En relación con la naturaleza de las especies activadas del hidrocarburo, algunos autores{Li y Armor, (1993); Ukisu y col., (1993)}, han propuesto que la reducción de NO en las superficies de los óxidos ocurre al igual que en las zeolitas, a través de intermedios de tipo *isocianato* ( $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ). El mecanismo propuesto es similar al recogido en la página 50 (mecanismo ii){Obuchi y col., (1992)}, tomando en cuenta algunos tipos de intermedios de reacción oxigenados. Esta conclusión parece que se aplica a todos los hidrocarburos, aunque la formación de especies isocianato parece que depende de la longitud de la cadena así como del tipo de hidrocarburo.

También se ha propuesto como intermedio de reacción una especie *aldehído*{Figueras y col., (1998)}, o en general *compuestos carbonílicos*{Adelman y col., (1995)},

producidos por oxidación del hidrocarburo en la fase de óxido de cobre. Este aldehído o carbonilo, sería posteriormente nitrado por el  $\text{NO}_2$ , con descomposición posterior del compuesto nitro-orgánico resultante a  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  (véase ecuaciones I-61 a I-65, en la página 51). Estas propuestas se basan en el hecho conocido de que los aldehídos pueden ser nitrados por catálisis ácida a temperatura ambiente<sup>{March, (1985)}</sup>, y da cuenta de la actividad de sólidos ácidos puros en HC-SCR, justamente en el intervalo de temperatura donde los aldehídos pueden formarse por oxidación homogénea del hidrocarburo en la fase gaseosa<sup>{Hamada y col., (1991); Hamada y col., (1990); Yogo, Umeno y col., (1993); Li y Armor, (1994)}</sup>.

Un aspecto muy importante del proceso, *la selectividad*, se ha explicado suponiendo que las especies de hidrocarburo adsorbido en el catalizador pueden reaccionar con distintos tipos de especies oxígeno, como son el oxígeno adsorbido, el oxígeno de la red de óxido, y el NO adsorbido. La velocidad relativa de estos tres procesos determinaría la selectividad en el proceso HC-SCR, siendo totalmente selectivo si el hidrocarburo reacciona únicamente con especies de NO. De ello se deduce que la existencia de la red de oxígeno del óxido puede ir en detrimento de la selectividad en este tipo de catalizadores. La reacción del hidrocarburo con dicha red de oxígeno se conoce comúnmente como *catálisis de oxidación*.

La *presencia de oxígeno* en el medio de reacción, constituye otro factor que puede afectar al mecanismo. Es conocido desde hace tiempo, que en los procesos  $\text{NH}_3$ -SCR<sup>{Bosch y Janssen, (1988) y referencias internas}</sup>, y HC-SCR<sup>{Montreuil y Shelef, (1992); Petunchi y Hall, (1993); Shelef, (1995) y referencias internas; Centi y Perathoner, (1995) y referencias internas}</sup>, el aumento de concentración de oxígeno en la fase gaseosa, o incluso como parte de la molécula reductora (metanol, etanol, propanol, acetaldehído, acetona, etc.), incrementa notablemente el grado de reducción de NO.

Por el momento, no existe una explicación global sobre el papel preciso que tiene el oxígeno, existiendo diversas propuestas no excluyentes entre sí, que se pueden agrupar en cinco, en relación con uno o varios de los esquemas generales de reacción propuestos:

- i. El oxígeno podría favorecer la activación del NO por oxidación a  $\text{NO}_2$ , ya sea en la fase gaseosa o en la superficie del catalizador, constituyendo la primera etapa del proceso de reducción del NO<sup>{Hamada y col., (1991); Montreuil y Shelef, (1992); Sasaki y col., (1992); Petunchi y Hall, (1993); Petunchi y col., (1993); Valyon y Hall, (1993); Ansell y col., (1993); Shelef y Montreuil, (1994); Shelef y col., (1994); Lukyanov y col., (1995)}</sup>. Hamada y colaboradores<sup>{Hamada y col., (1991)}</sup>, fueron los primeros en sugerir la formación del intermedio  $\text{NO}_2$  en el proceso SCR sobre H-ZSM-5 y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero no existe un acuerdo general en cuanto al sitio en el que ocurre la oxidación. Por un lado se ha propuesto que el oxígeno modifica el equilibrio de la reacción de oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  en fase gas<sup>{Hamada y col., (1991); Burch y Scirè, (1994)}</sup>, mientras que otros<sup>{Shelef, (1995); Montreuil y Shelef, (1992); Shelef y col., (1994)}</sup>, sugieren que la oxidación en la fase gaseosa no es relevante debido a su baja velocidad en comparación con la del proceso que se llevaría a cabo en los centros activos del catalizador.
- ii. El oxígeno influye en la composición de las especies  $\text{N}_x\text{O}_y$  adsorbidas en el catalizador por favorecer la adsorción reactiva del NO<sup>{Burch y Scirè, (1994)}</sup>.

- iii. El oxígeno podría activar el hidrocarburo formando un intermedio de reacción superficial oxigenado. Esta hipótesis viene apoyada por la observación de que moléculas reductoras que contienen átomos de oxígeno, no necesitan de su presencia en fase gaseosa para reaccionar<sup>{Shelef, (1995) y referencias internas}</sup>.
- iv. El oxígeno podría actuar manteniendo el estado de oxidación adecuado del ión metálico activo (por ejemplo  $\text{Cu}^{2+}$ ) en algunos casos<sup>{Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas; Centi y Perathoner, (1995)}</sup>, o bien la adecuada relación de iones metálicos ( $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ) en otros<sup>{Burch y Millington, (1993)}</sup>, siendo por tanto su papel fundamental en el *mecanismo redox* propuesto anteriormente.
- v. El oxígeno conseguiría mantener limpia la superficie del catalizador de depósitos carbonados o poliméricos que se formarían durante la reacción<sup>{Petunchi y Hall, (1993); Lukyanov y col., (1995)}</sup>. No obstante, otros investigadores<sup>{Shelef, (1995)}</sup> opinan que esta hipótesis tiene un papel secundario, puesto que se ha observado que el oxígeno sigue activando la reacción aún cuando aparentemente no hay formación de dicha capa carbonácea, como ocurre cuando se emplea metano como reductor. En este sentido, cuando se emplean alcanos como agentes reductores, únicamente en ausencia de oxígeno aparecen depósitos de carbón<sup>{Petunchi y col., (1993)}</sup>, mientras que con alquenos se produce su formación, tanto en presencia como en ausencia de oxígeno, aunque las cantidades formadas son mayores cuando no hay oxígeno<sup>{d'Itri y Sachtler, (1993)}</sup>. Un aspecto a tener en cuenta en relación con la interacción entre el oxígeno y los depósitos es si el oxígeno previene la formación de los residuos carbonosos o simplemente es responsable de su eliminación mediante su combustión<sup>{Centi y Perathoner, (1995) y referencias internas}</sup>. En estudios con zeolitas no se ha observado que el oxígeno cambie la naturaleza de los depósitos carbonosos mediante la formación de polímeros a partir de productos de oxidación parcial, ya que éstas reaccionan con oxígeno preferentemente<sup>{Centi y Trifirò, (1984)}</sup>. No obstante, si se han observado modificaciones en la naturaleza de los depósitos de carbón debido al incremento de la velocidad de reacción de deshidrogenación oxidativa<sup>{Guisnet y Magnoux, (1994)}</sup>, produciendo depósitos carbonosos con bajo contenido en hidrogeno.

Los estudios mecanísticos realizados hasta la fecha sobre sistemas de cobre con  $\text{ZrO}_2$ , por la novedad de la temática, son obviamente escasos. En primer lugar, cabe señalar que se ha estudiado el proceso de oxidación del NO a  $\text{NO}_2$  con resultados dispares. Por un lado, en los óxidos mixtos de formulación  $\text{Cu-Zr-O}_x$ , se ha encontrado que la formación de  $\text{NO}_2$  en la fase gas no constituye una etapa previa en los procesos  $\text{C}_3\text{H}_6$ - y  $\text{C}_3\text{H}_8$ -SCR<sup>{Bethke, Li y col., (1995)}</sup>, ya que se obtiene una producción de  $\text{N}_2$  similar, independientemente de la utilización de diferentes mezclas NO/ $\text{NO}_2$  en el lecho catalítico. Sin embargo, este hecho no permite excluir la posible importancia de la formación de  $\text{NO}_2$  adsorbido y estos mismos autores<sup>{Bethke, Li y col., (1995)}</sup>, proponen que especies  $\text{NO}_2$  adsorbidas en el catalizador reaccionan con hidrocarburos adsorbidos, generándose intermedios superficiales, que posteriormente reaccionan con NO, produciendo  $\text{N}_2$ , siendo los iones de cobre los sitios activos para esta reacción. En contraposición, otros autores<sup>{Delahay y col., (1996)}</sup>, estudiando el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , observan la producción de  $\text{NO}_2$  en la fase gaseosa, y plantean

que el mecanismo transcurre a través de la oxidación de NO a NO<sub>2</sub>, seguido de la nitración de un producto de la oxidación del hidrocarburo.

La posible formación de especies activadas del hidrocarburo mediante su transformación en productos oxigenados, también ha sido estudiada, con resultados dispares. Así, aunque se ha observado bajo condiciones de reacción HC-SCR, la presencia de especies superficiales del tipo -CN y -NCO{Li, Bethke y col., (1995)}, y también nitrilos orgánicos{Hayes y col., (1994)}, con evidencias de que todas estas especies evolucionan hasta N<sub>2</sub>; no ha sido posible establecer una relación de dependencia entre la densidad superficial de *centros coordinativamente insaturados* disponibles para activar el hidrocarburo por oxidación, y la actividad en HC-SCR{Sadykov y col., (2001)}.

La posible participación de un mecanismo de tipo *redox* que implicaría a las especies Cu<sup>2+</sup> y Cu<sup>+</sup> en el sistema CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, ha sido defendida por varios autores{Aritani y col., (2000); Figueras y col., (1998); Burch y Millington, (1993); Morterra y col., (1998); Pietrogiamici y col., (2002); Delahay y col., (1998); Okamoto y Gotoh, (1997)}, además de haberse estudiado desde un punto de vista fundamental la naturaleza de las especies de cobre en el ZrO<sub>2</sub>{Dandekar y Vannice, (1998); Espinós y col., (2002)}. Medidas de *reducción térmica programada*{Figueras y col., (1998)}, han puesto de manifiesto que la actividad y la reducibilidad del catalizador, están relacionadas linealmente. Además, esta correlación se ve afectada por la adición de sulfato como promotor, en cuyo caso, actuaría un mecanismo bifuncional, con actividad *redox* fundamentalmente a temperaturas inferiores a 300°C, y reacciones de *catálisis ácida* a temperaturas superiores a 350°C{Figueras y col., (1998)}. Se ha postulado que en la función ácida del catalizador debe producirse la oxidación del hidrocarburo, generando aldehídos y cetonas, de forma similar a lo que ocurre con catalizadores de CuO.

Finalmente, en cuanto a la selectividad del proceso HC-SCR en CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, se ha observado{Bethke y col., (1994); Bethke, Kung y col., (1995)}, que es mayor a bajas cargas de la fase soportada. Puesto que al aumentar la cantidad del cobre, crecen los agregados microcristalinos de CuO, se ha sugerido que la red de oxígeno de dichos agregados, reducirían la selectividad, por favorecer la oxidación del hidrocarburo (*catálisis de oxidación*){Bethke y col., (1994); Bethke, Kung y col., (1995)}.

En los sistemas CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, la presencia de sulfatos como promotor, mejora la selectividad a temperaturas superiores a 330°C{Delahay y col., (1996)}, achacándose el efecto al incremento drástico de la reacción de nitración de las especies activadas de hidrocarburo, motivado por la mayor acidez superficial.

El principal problema que presenta este grupo de catalizadores, es de nuevo su desactivación en presencia de agua y SO<sub>2</sub>{Pârvulescu y col., (1998)}. En cuanto al *agua*, se ha sugerido que compite con el NO por los mismos sitios activos del catalizador. Afortunadamente, en este caso, es posible recuperar la actividad inicial calentando el catalizador a altas temperaturas, lo que constituye una ventaja indudable sobre los catalizadores zeolíticos, donde la desactivación se acompaña de cambios irreversibles en su estructura tridimensional. Respecto al envenenamiento por *azufre*, que se ha demostrado irreversible en la mayoría de los sistemas óxido estudiados, se ha observado que la promoción con sulfatos del sistema basado en cobre/óxido de circonio CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), hace al catalizador resistente a la desactivación por SO<sub>2</sub>{Pasel y col., (2000); Li y Armor, (1995); Kikuchi y col., (1991); Iwamoto y col., (1991)}, siendo esta resistencia al envenenamiento menor cuanto mayor sea la dispersión de la fase soportada de cobre{Figueras y col., (1998)}.



### 1.6. Resumen y Objetivos de la presente memoria.

En el presente capítulo se ha intentado reflejar el amplio marco de técnicas y procesos químicos existentes para el tratamiento de las emisiones de óxidos de nitrógeno. A pesar del tremendo esfuerzo realizado por la comunidad científica en este campo, aún no se dispone de una solución técnicamente apropiada para la eliminación de  $\text{NO}_x$ . El proceso  $\text{NH}_3$ -SCR es efectivo y se encuentra disponible industrialmente. No obstante, el reductor es un producto caro, y fuertemente contaminante. Además, los catalizadores empleados sufren procesos de desactivación por azufre y, o compuestos de metales pesados.

A partir del descubrimiento de la actividad HC-SCR sobre materiales zeolíticos, el empleo de materiales no zeolíticos y el uso de metano como reductor, ha centrado el interés de los investigadores en los últimos años.

Tanto en la reducción de NO con hidrocarburos como en la descomposición catalítica de NO, los sistemas con mayores prestaciones catalíticas son las zeolitas intercambiadas con metales, como Cu, Co (especialmente en  $\text{CH}_4$ -SCR), Ce o incluso Pt. No obstante, estos catalizadores exhiben su actividad únicamente en un intervalo muy limitado de temperatura, y además, son extremadamente sensibles a la presencia de agua y diferentes venenos, como el azufre, que es uno de los principales.

Se ha investigado intensamente los sistemas con cobre como componente activo, principalmente en sistemas zeolíticos. Algunos óxidos metálicos se han propuesto como alternativa a las zeolitas, debido a su mayor estabilidad frente a las condiciones hidrotermales que existen en este tipo de procesos. Entre los distintos óxidos estudiados, el  $\text{ZrO}_2$  posee un especial interés, por ser este óxido un material refractario, con alta resistencia a la temperatura, buenas propiedades como soporte catalítico y no muy activo en procesos de oxidación de hidrocarburos. Los catalizadores basados en  $\text{ZrO}_2$  y cobre, ( $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ ), constituyen uno de los sistemas más activos en los procesos HC-SCR, y ha sido puesto de manifiesto recientemente su actividad en el proceso  $\text{CH}_4$ -SCR.

En la presente memoria, queremos contribuir al estudio general de la actividad de los sistemas de cobre soportado en una matriz de óxido de circonio ( $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ ), en distintos procesos de eliminación de óxidos de nitrógeno como la *descomposición catalítica (CD)*, *reducción catalítica (CR)*, y *reducción catalítica selectiva (SCR)*. También se aborda la caracterización de las especies de cobre presentes, la detección y caracterización de las especies intermedias adsorbidas, y el comportamiento del cobre en condiciones de reacción HC-SCR y HC-CR. Asimismo, se ha estudiado la posible aplicación de este catalizador adherido a láminas de acero austenítico, de fácil utilización en instalaciones industriales.

Como reductores se han empleado metano, propano y propeno, todos ellos económicos y de fácil disponibilidad. Aunque el metano es el reductor más inerte, el creciente uso del *gas natural* como combustible, hacen de él un reductor de bajo coste económico y ofrece una mayor simplicidad en la aplicación práctica del proceso SCR. Por otro lado el propeno ha mostrado ser uno de los reductores más activos en SCR, y favorable a sufrir reacciones de craqueo que pueden conducir a la formación de depósitos carbonados en el catalizador, factor que puede ser de gran importancia de cara a abordar el estudio del mecanismo de reacción. Finalmente el propano, se ha estudiado por sus características intermedias entre los dos anteriores.

Esta memoria se ha estructurado de la siguiente manera:

En el *Capítulo II*, se realiza una descripción detallada de las *técnicas, aparatos y procedimientos* utilizados en las distintas experiencias realizadas.

En el *Capítulo III*, se describe la *preparación y caracterización físico-química* del soporte catalítico  $\text{ZrO}_2$ , y de los distintos catalizadores de  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con diferentes contenidos en cobre. Para ello se han utilizado distintas técnicas experimentales, principalmente *termogravimetría, fisisorción de  $\text{N}_2$ , quimisorción de CO, microscopia electrónica, medida del punto isoeléctrico (PIE), espectroscopia de fotoelectrones (XPS), espectroscopia de absorción de rayos X (XAS), y reducción térmica programada (TPR)*. También se recoge la caracterización de las muestras de  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  depositadas electrofóticamente sobre láminas de acero austenítico, mediante *microscopia óptica y electrónica de barrido (SEM), y espectroscopia de fotoelectrones (XPS)*.

En el *Capítulo IV*, se estudia la *actividad catalítica* del soporte  $\text{ZrO}_2$  y de  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , en los procesos de *descomposición catalítica (CD), reducción catalítica (HC-CR), y reducción catalítica selectiva (HC-SCR)*, de  $\text{NO}_x$ , analizándose la influencia de distintos factores como son el contenido en cobre de los catalizadores, el contenido en oxígeno y vapor de agua en la mezcla gaseosa de reacción, la estabilidad térmica, la velocidad espacial de la mezcla a través del catalizador y la relación  $[\text{NO}]/[\text{Hidrocarburo}]$  empleada. Finalmente se ha medido la actividad del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  electrodepositado en láminas de acero, empleando un *reactor prototipo de reflujo*, capaz de alcanzar flujos de la mezcla reactiva, del orden de los litros por minuto.

En el *Capítulo V*, se estudia mediante *desorción térmica programada (DTP), y espectroscopia infrarroja (FTIR)*, las *especies adsorbidas* en el soporte y en el sistema con cobre tras los tratamientos con mezclas reactivas conteniendo  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}/\text{O}_2$  e hidrocarburos, así como su estabilidad térmica. También se ha abordado la interacción de las especies adsorbidas con metano presente en la fase gaseosa, mediante *reactividad térmica programada (RTP)*.

En el *Capítulo VI*, se ha centrado en el estudio del *estado físicoquímico del cobre* en condiciones de reacción mediante *espectroscopia de fotoelectrones (XPS), y espectroscopia de absorción de rayos X (XAS)*. Para ello se ha realizado previamente el estudio fundamental de la interfase del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  empleando sistemas modelo. Además, se ha llevado a cabo un estudio mediante XPS de la adsorción de  $\text{NO}$  sobre un sistema modelo de cobre depositado en grafito, con el fin de clarificar el efecto de ciertas condiciones de reacción para estabilizar las especies  $\text{Cu}^+$ .

Por último, en el *Capítulo VII*, se discuten de manera conjunta los resultados obtenidos y se incluyen las *conclusiones* principales del presente trabajo.



# SECCIÓN II

## PARTE EXPERIMENTAL

### II. Materiales, Métodos y Técnicas Experimentales



## Capítulo II. Materiales, Métodos y Técnicas Experimentales.

En el presente capítulo se enumeran los diferentes materiales usados en los trabajos experimentales de esta tesis, con indicación expresa de su procedencia y características más importantes. Asimismo se describen las distintas técnicas experimentales y procedimientos empleados.

### II.1. Reactivos.

En la obtención del óxido de circonio se ha utilizado *cloruro de circonilo octahidratado* ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) de la casa *Riedel-deHaën* con un contenido en hafnio inferior al 0,001%, y membranas de celulosa para diálisis de *Sigma-Aldrich*, que retienen masas moleculares superiores a 12.000 umas. Los sistemas en polvo  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2^\dagger$  fueron obtenidos a partir del anterior óxido de circonio y *nitrato cúprico trihidratado* ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) de *Merck*. También se empleó *urea* de la casa *Merck* en el caso de la preparación mediante precipitación homogénea. En la fabricación de los sistemas modelo  $m\text{-CuO}_x/\text{ZrO}_x$  se han empleado láminas de *circonio metálico* suministradas por *Goodfellow* con una pureza superior al 99,8% e *hilos de cobre y wolframio* de 0,25 mm de diámetro, también de *Goodfellow* y con una pureza del 99,9%. En la electrodeposición del sistema en polvo  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  sobre acero se utilizaron *chapas de acero austenítico 316* de 1 mm de grosor, suministradas por *Acerinox*, e *isopropanol* suministrado por *Scharlau*, de calidad HPLC. Todos los gases puros utili-

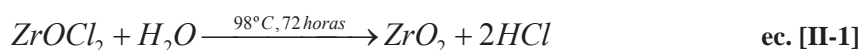
---

<sup>†</sup> Aunque se explica más adelante, con la nomenclatura  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  se hace referencia a un sistema  $\text{ZrO}_2$  con una fase de Cu depositada, donde el cobre puede encontrarse en cualquier estado de oxidación, o mezcla de varios estados.

zados, He, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, NO, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, han sido suministrados con un alto grado de pureza por *Air Liquide* en balas de acero, así como las mezclas NO/He, CH<sub>4</sub>/He, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He, con concentraciones 0,05 y 0,1%, utilizadas en la medida de actividad catalítica. El agua empleada en las disoluciones y dispersiones fue tridestilada. Para la calibración del catarómetro utilizado en la medida de los perfiles de reducción térmica programada (TPR), (véase epígrafe II.15), se ha empleado óxido de cobre (II) CuO, proporcionado por la casa *Aldrich*, con un 99,995% de pureza.

## II.2. Síntesis del óxido de circonio.

El óxido de circonio monoclinico utilizado como soporte de los sistemas catalíticos se ha sintetizado mediante el método de *hidrólisis forzada*<sup>{Bleier y Cannon, (1986)}</sup>, consistente en la precipitación de ZrO<sub>2</sub> a partir de una disolución de cloruro de circonilo 0,2 M, mediante calentamiento isoterma a 98°C durante 72 horas. Este tratamiento produce una suspensión lechosa que contiene óxido de circonio.



El ZrO<sub>2</sub> se separó de dicha suspensión por centrifugación a 10.000 *rpm*, a una temperatura de 15°C, durante 10 minutos, y se lavó tres veces mediante redispersión en agua destilada y centrifugación. Para la correcta eliminación de los cloruros, el precipitado fue redispersado en agua destilada y sometido a diálisis mediante una membrana que permite el paso de los iones cloruro a su través, pero no así de las partículas de ZrO<sub>2</sub>. Con este fin, la suspensión se colocó en el interior de membranas de diálisis que a su vez se sumergieron en un baño de agua destilada, termostatizada a 25°C, y con agitación mecánica. Dos veces al día, se cambió el agua del baño. Al cabo de una semana, no se detectaron cloruros en el agua de lavado mediante precipitación con iones Ag<sup>+</sup>, por lo que se dio por concluido el proceso de dialización. A continuación, la suspensión se centrifugó y el depósito se secó a 50°C durante 12 horas. La caracterización de este polvo y su evolución térmica (descrita en el Capítulo III), aconsejaron para su estabilización, calcinarlo a 450°C durante 3 días en aire. El material resultante es blanco, cristalizado en el sistema monoclinico y está constituido por partículas con un diámetro medio de 120 *nm*. Presenta una superficie específica BET de 25 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> tras la calcinación. El rendimiento global del proceso fue del 52%.

La pesada de reactivos se ha realizado en una balanza analítica electrónica *Cobos Precisión* modelo A-100 CS, con una desviación típica de ±0,1 mg. Para los tratamientos térmicos de baja temperatura (T<200°C), se ha utilizado una estufa *Heraeus Instrument* con sistema de difusión térmica por aire, y para altas temperaturas (T<1.400°C), se ha empleado un horno eléctrico *Termiber* utilizando una rampa de 10°C/min. La centrifugadora utilizada ha sido una *Varifuge 20 RS* de *Heraeus Sepatech* con una velocidad de giro de 22.300 *rpm*. Para redispersar las muestras se utilizó un *Sonicador Ultrasons* de *P Selecta*.

### II.3. Síntesis de los sistemas catalíticos en polvo

#### $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

Los sistemas catalíticos  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en forma de polvo, se han obtenido por deposición de nitrato cúprico trihidratado sobre óxido de circonio mediante las técnicas de *humectación incipiente* o *precipitación homogénea*, y posterior calcinación a 450°C durante 3 horas en atmósfera de aire o Ar. Los diferentes sistemas así preparados se han designado como  $n\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , sin que ello implique mención alguna del estado de oxidación del cobre, que dependerá del tratamiento recibido en cada caso, y donde  $n\%$  representa el contenido en cobre expresado como la masa de cobre metálico en 100 g de muestra.

Mediante el *método de impregnación por humectación incipiente* se han preparado muestras con contenidos nominales en cobre de 1, 2, 3, 6, 9 y 12% (véase Tabla II-1). La impregnación se llevó a cabo en un mortero de ágata en el cual se depositó 1 g de óxido de circonio, sobre el que se adicionó, en incrementos de 100  $\mu\text{L}$ , la cantidad necesaria de sal de cobre previamente disuelta en el volumen de humectación del óxido (950  $\mu\text{L/g}$   $\text{ZrO}_2$ ), mientras se molidura continuamente la mezcla. Finalmente se secó el sólido en estufa a 120°C durante 12 horas y se calcinó a 450°C durante 3 horas en atmósfera de aire.

Tabla II-1.- Relación de muestras preparadas del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

Muestra	[Cu] (%)	Preparación	Determinación Cu
<b>0,4%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	0,4	Precipitación homogénea	Fluorescencia de RX
<b>1%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	1	Humectación incipiente	Nominal
<b>2%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	2	Humectación incipiente	Nominal
<b>2,8%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	2,8	Precipitación homogénea	Fluorescencia de RX
<b>3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	3	Humectación incipiente	Nominal
<b>6%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	6	Humectación incipiente	Nominal
<b>9%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	9	Humectación incipiente	Nominal
<b>12%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	12	Humectación incipiente	Nominal

Las muestras preparadas por el *método de precipitación homogénea*, se realizaron con un contenido nominal en cobre del 1 y del 3% (Tabla II-1). Para ello, en un matraz conteniendo 100 mL de agua destilada se disolvieron 153,6 ó 460,8 mg de nitrato de cobre trihidrato (0,007 ó 0,02 M), junto a 3,4 g de urea (0,5 M), y en la disolución se suspendieron 4 g de óxido de circonio, alcanzándose un pH de 2,50. La suspensión se agitó y se calentó hasta 90°C en un baño termostático, evitándose la pérdida de volumen por evaporación mediante un sistema de reflujo. En estas condiciones, la urea sufre un proceso de descomposición que libera  $\text{CO}_2$  y amoníaco acuoso homogéneamente en todo el volumen de la suspensión, de forma que se produce un incremento paulatino del pH y la consiguiente precipitación del oxohidróxido de cobre. Al cabo de 5 horas el pH se estabilizó en 8,77. Después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, la suspensión es centrifugada, y el sólido, tras ser lavado con agua hasta obtener un pH neutro, se secó a 120°C durante 12 horas y se calcinó al aire a 450°C durante 3 horas.

El contenido de cobre depositado sobre el  $\text{ZrO}_2$  en el caso de estas dos últimas muestras, se ha determinado mediante *fluorescencia de rayos X*. Para la cuantificación se han empleado como patrones las muestras preparadas por humectación incipiente, siguiéndose las señales de  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ . La absorción de ra-



Los rayos X producen iones excitados electrónicamente que pueden volver a su estado fundamental emitiendo radiación X, de longitud de onda característica. Este fenómeno es denominado *fluorescencia de rayos X*, y es el fundamento de uno de los métodos analíticos más ampliamente utilizados, para la identificación cualitativa y cuantitativa de elementos que tienen números atómicos mayores que el oxígeno ( $Z > 8$ ) {Skoog y Leary, (1994)}.

En el análisis se han empleado pastillas autosoportadas de 13 mm de diámetro y un espesor de 6,5 mm, montadas en un portamuestras con una máscara de oro de 8 mm de diámetro, utilizando un espectrómetro secuencial de rayos X Siemens SRS 3.000. La línea  $K_{\alpha 1}$  del Cu se determinó usando como fuente de excitación un tubo de rayos X a 60 kV y 50 mA de corriente, junto con un colimador Soller de  $0,15^\circ$  y un cristal analizador de LiF (200).

#### II.4. Deposición electroforética sobre acero austenítico del sistema catalítico $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

Para la deposición de películas gruesas de  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  sobre láminas de acero ( $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2/\text{acero}$ ), se ha empleado la técnica de *deposición electroforética (EPD)* {Gani, (1994); Sarkar y Nicholson, (1996)}. Ésta aprovecha la capacidad de las partículas de un óxido en suspensión para adquirir una carga eléctrica. Si en dicha suspensión se introducen dos electrodos y se aplica una diferencia de potencial, las partículas cargadas tenderán a desplazarse hacia el electrodo que posea carga opuesta en virtud del campo eléctrico creado. Una vez en el electrodo las partículas se adhieren a él (Figura II-1). El proceso de *electrodeposición* depende de las propiedades del medio (viscosidad, densidad, permitividad eléctrica, pH, etc.), ya que éste debe poseer las cualidades necesarias para permitir la formación de una suspensión del sólido a depositar lo suficientemente estable; y de la naturaleza de las partículas en suspensión (potencial Z, tamaño, forma, etc.) {Gani, (1994); Sarkar y Nicholson, (1996)}.

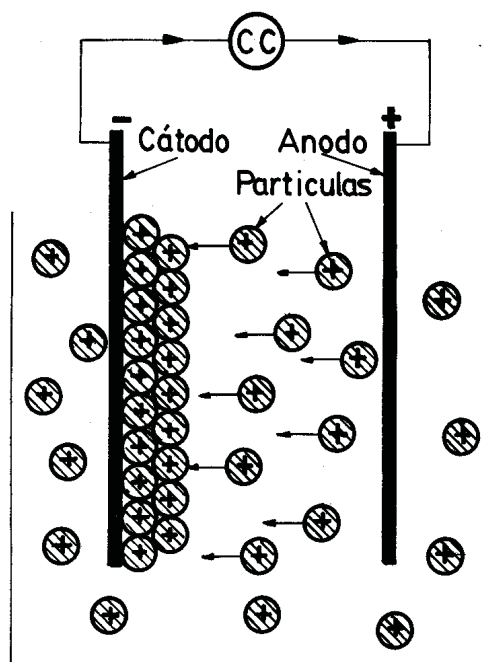


Figura II-1.- Esquema del proceso de deposición electroforética de un sólido sobre un electrodo {Gani, (1994)}.



Las muestras se han depositado sobre acero austenítico 316 de 1 mm de espesor, en dos tamaños diferentes: en placas cuadrangulares de 2 cm de lado (8 cm<sup>2</sup> de superficie total), para su uso en un reactor de laboratorio (Ilustración II-9), y en placas circulares de 19,5 cm de diámetro (597,3 cm<sup>2</sup>) (Ilustración II-1), adaptadas a las dimensiones de un reactor prototipo de reflujo (Ilustración II-11). Todas las placas de acero han sido tratadas mediante un chorro de arena para aumentar la rugosidad superficial, tratadas en agua regia diluida al 50% a 25°C con el fin de eliminar impurezas y lavadas en agua destilada. Finalmente se pasivaron en aire seco a 500°C durante 3 horas.

Durante las pruebas preliminares se emplearon diversos disolventes. Finalmente se optó por utilizar isopropanol, ya que puede eliminarse fácilmente tras la electrodeposición y además produce una suspensión estable. Con el fin de conocer la carga de las partículas en dicho medio, se midió el potencial Z (véase epígrafe II.11). De este modo una suspensión en isopropanol de la muestra 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> (material utilizado en la electrodeposición), posee una movilidad de 0,236  $\mu\text{m}\cdot\text{cm}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , lo que se traduce en un potencial Z de 2,9 mV. Puesto que las partículas de CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> en suspensión adquieren carga positiva, al disponer los electrodos en la celda electrolítica donde se realiza la electrodeposición, las chapas de acero a cubrir con el catalizador se sitúan como electrodo negativo (cátodo).

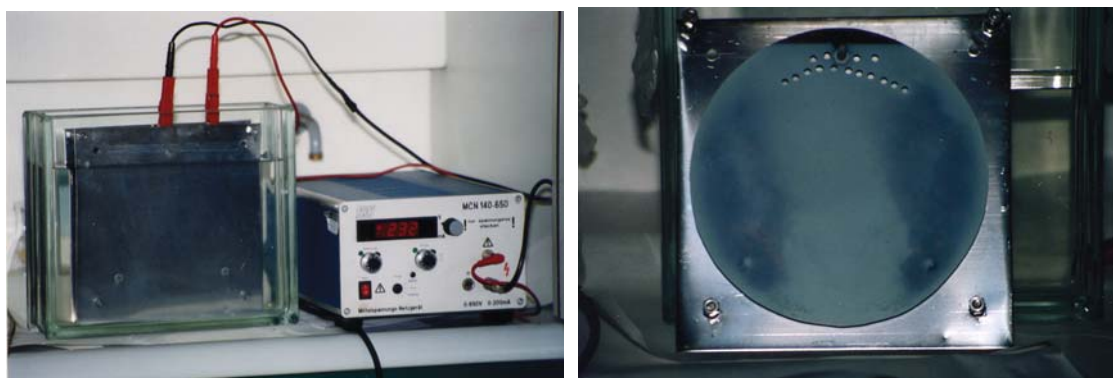


Ilustración II-1.- Dispositivo de deposición electroforética. A la derecha, detalle del montaje de la placa de acero circular ( $\varnothing=19,5$  cm).

La preparación se ha realizado utilizando una fuente de potencial *FUG Elektronik GmbH MCN 350-1250* (Ilustración II-1), un agitador magnético *AGIMATIC-E* de *P Selecta*, cubetas electroquímicas de vidrio de 13 x 7 x 7 cm<sup>3</sup> para las placas cuadradas, y de 25 x 30 x 6,5 cm<sup>3</sup> para las circulares, y ánodos de acero de 6 x 15 cm<sup>2</sup> en un caso y de 22 x 22 cm<sup>2</sup> en otro. El electrolito ha consistido en una suspensión del catalizador 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, en isopropanol, sometida a sonicación durante 15 minutos. El ánodo consta de 2 electrodos situados a ambos lados de la cubeta, y en el centro y paralelo a ambos el cátodo, constituido por 8 placas cuadradas (2 x 2 cm<sup>2</sup>), ó 1 placa circular ( $\varnothing = 19,5$  cm). De este modo se logra que la deposición se produzca sobre ambas caras de las láminas de acero. El proceso de electrodeposición se llevó a cabo a temperatura ambiente y con agitación suave de la suspensión, en modo galvanostático, aplicándose una corriente de 1 mA por placa cuadrada, ó 10 mA por placa circular. El proceso se completa en aproximadamente 4 horas, durante el cual se observó una caída de voltaje de 450 a 120 V. El espesor de la capa depositada se puede controlar fácilmente modificando el tiempo del proceso y la corriente o

voltaje del campo eléctrico aplicado. Las chapas con el catalizador electrodepositado se secaron al aire y se calcinaron a 400°C en una mezcla O<sub>2</sub>/He al 3% durante 3 horas. Se han preparado 16 placas cuadradas y 5 circulares con un contenido en catalizador de 2,34 mg/cm<sup>2</sup> y 2,85 mg/cm<sup>2</sup> respectivamente.

Las capas electrodepositadas fueron observadas con un microscopio óptico binocular *Nikon HFX-DX*, con el fin de comprobar el aspecto del depósito formado, así como su homogeneidad y adhesión.

### II.5. Preparación de modelos de CuO<sub>x</sub> depositado en ZrO<sub>x</sub> (m-CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>x</sub>) y grafito (Cu/grafito).

Con el fin de estudiar en detalle las características de la interfase generada entre el cobre en distintos estados de oxidación (CuO<sub>x</sub>), y el óxido de circonio, se han preparado una serie de sistemas modelo Cu/Zr, Cu<sub>2</sub>O/ZrO<sub>2</sub> y CuO/ZrO<sub>2</sub> en la cámara de pretratamiento del equipo de XPS *Escalab 2100* (Ilustración II-3), para su caracterización mediante *espectroscopia de fotoelectrones (XPS)*.

El sustrato de circonio metálico, se ha obtenido a partir de una lámina de este material, sometido a ciclos de desbastado con iones Ar<sup>+</sup> de 3,5 keV de energía y calentamiento, hasta que no quedaron trazas de carbón ni oxígeno detectables por XPS. Como sustratos de ZrO<sub>2</sub>, se emplearon láminas de circonio superficialmente oxidadas electroquímicamente<sup>{Sanz, (1982)}</sup>, con un espesor de óxido de unos 800 Å. Previamente a la deposición de cobre, el sustrato de ZrO<sub>2</sub> se limpió mediante bombardeo iónico con iones O<sub>2</sub><sup>+</sup> de 0,5 keV de energía cinética, y un tratamiento posterior con plasma de oxígeno, hasta que no se detectaron trazas de carbón por XPS.

Como fuente de cobre se ha empleado un evaporador térmico-resistivo, constituido por una trenza hecha de 3 hilos de wolframio (Goodfellow, 99,9%), de 0,25 mm de diámetro, a la cual se enrolla un hilo de cobre (Goodfellow, 99,9%), de 0,25 mm de diámetro. El paso por este filamento de una corriente eléctrica de intensidad constante (5,2 A), durante un tiempo controlado (≈1 min), proporciona un método reproducible de deposición de Cu, con tasas de deposición del orden de 0,1 monocapas de cobre por minuto (Figura II-2).

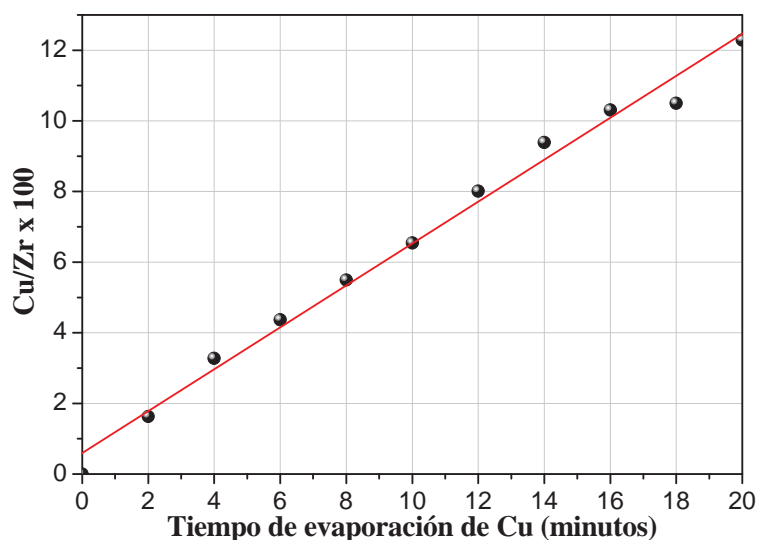


Figura II-2.- Comportamiento del evaporador de cobre (corriente 5,2 A).

La preparación del sistema Cu/Zr se realizó por evaporación de cobre en condiciones de alto vacío, con una presión total del orden de  $10^{-8}$  Torr. La capa de CuO se ha conseguido mediante la exposición de submonocapas de cobre a plasma de oxígeno, a una presión de  $10^{-2}$  Torr durante 5 minutos. Por último el Cu<sub>2</sub>O se obtuvo a partir de la exposición de submonocapas de cobre, a  $10^{-2}$  Torr de oxígeno a 25°C, durante 5 minutos. Los ciclos de evaporación-oxidación, se repitieron tantas veces como fueron necesarias para obtener las películas de Cu<sub>2</sub>O y CuO del espesor requerido.

Por último, la preparación del sistema Cu/grafito se ha realizado en el equipo XPS *Leybold-Heraeus LHS-10* (Ilustración II-2). Como sustratos se han utilizado láminas de grafito (Goodfellow), de dimensiones 1 x 8 x 8 mm<sup>3</sup>, limpiadas superficialmente por bombardeo con iones Ar<sup>+</sup> de 3,5 keV (6 mA, 45 minutos). La evaporación del cobre metálico se llevó a cabo por el procedimiento descrito anteriormente, hasta obtener muestras con una relación Cu/C de 0,13.

## II.6. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).

La espectroscopia de fotoelectrones ha sido ampliamente utilizada en la presente memoria para caracterizar y estudiar el crecimiento de partículas de CuO<sub>x</sub> sobre ZrO<sub>2</sub>, y para estudiar las muestras en polvo CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> sometidas a distintas mezclas de gases. Actualmente es una técnica bien establecida, y existe amplia información bibliográfica sobre sus fundamentos y las metodologías utilizadas {Briggs y Seah, (1990); Espinós, (1990)}. Esta técnica mide el espectro de energía de los electrones emitidos por una muestra excitada mediante irradiación con rayos X, siendo muy sensible a la superficie debido a que los electrones de baja energía analizados tienen gran probabilidad de sufrir colisiones inelásticas durante su recorrido por el sólido, haciendo que el recorrido libre medio de electrones, con energías cinéticas < 2 keV, sea sólo de unas pocas capas atómicas dependiendo de la energía de los electrones y del material. Así pues, aunque la ionización se puede producir a distintas profundidades, sólo los electrones procedentes de regiones muy próximas a la superficie son capaces de escapar del sólido manteniendo su energía característica.

Al irradiar una muestra con radiación X, el proceso de ionización que se produce por la extracción de electrones denominados *fotoelectrones*, cumple el principio de conservación de la energía:

$$E_c = h\nu - E_e \quad \text{ec. [II-2]}$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $E_c$  es la energía cinética del fotoelectrón expulsado y  $E_e$  es la energía de enlace del electrón en el nivel cuántico del que es extraído. Estrictamente hablando,  $E_e$  es la diferencia entre la energía del sistema después de la fotoionización y antes de ella, o sea, entre el estado final (M<sup>+</sup>) y el estado inicial (M). El conocimiento de  $E_e$  implica la definición de un origen de energías de enlace y la medida de  $E_c$  respecto del mismo. Sin embargo, en la práctica el analizador de electrones mide la energía cinética de éstos no frente al cero de energías de la muestra, sino frente al cero de energías del propio espectrómetro, ambos distintos, como consecuencia del desarrollo de un potencial de contacto entre la muestra y el instrumento de medida. Esta diferencia de potencial, surge como consecuencia de la emisión de electrones y la no neutralización de los huecos creados (muestras aislantes o mal conectadas a

tierra). El problema se resuelve registrando junto a los picos de interés, uno del que se conozca su energía de enlace, y desplazando todos los demás la cantidad que sea necesaria para hacer coincidir este pico con su energía, procedimiento que se denomina *calibración de la escala de energías de enlace*.

Además de los máximos espectrales debidos a procesos de fotoemisión primarios, en un espectro de XPS aparecen picos correspondientes a otros procesos electrónicos que tienen lugar simultáneamente. Entre ellos cabe señalar por su importancia los *picos Auger*, que se deben a fotoelectrones secundarios emitidos como resultado de la relajación de átomos previamente fotoionizados {Briggs y Seah, (1990)}.

La estimación del valor del recorrido libre medio  $\lambda$ , es de especial importancia para determinar la composición cuantitativa de las muestras analizadas, a partir de la intensidad de los máximos de fotoemisión (área bajo el pico), de los elementos presentes en el espectro de XPS. Existen varias aproximaciones para la estimación de los recorridos libres medios de los electrones, como son las fórmulas de *Seah* y *Dench* {Seah y Dench, (1979)}, y la fórmula TPP {Tanura y col., (1991)}. Para cuantificar las señales XPS, se puede calcular primero la probabilidad  $P$  de emisión de fotoelectrones en función de la profundidad, esta descende exponencialmente al aumentar la profundidad del plano de donde se extrae el electrón:

$$P = e^{\left(\frac{-x}{\lambda} \sin \theta\right)} \quad \text{ec. [II-3]}$$

donde  $x$  es la profundidad respecto a la superficie de la muestra,  $\lambda$  es el recorrido libre medio del fotoelectrón y  $\theta$  es el ángulo formado entre el plano superficial y la dirección de detección de los electrones (habitualmente  $90^\circ$ ). La intensidad de la señal se obtiene multiplicando  $P$  por el número de átomos existentes en un elemento de volumen  $S \cdot dx$ , donde  $S$  es la superficie sobre la que inciden los fotones X. Integrando para toda la masa del material, se obtiene:

$$I_a = S_a K_a \int_0^\infty C_a \sigma_a e^{-x/\lambda_a} dx \quad \text{ec. [II-4]}$$

$$I_a = K_a C_a \sigma_a \lambda_a \quad \text{ec. [II-5]}$$

donde  $K_a$  es una constante que engloba factores instrumentales como el flujo fotónico, luminosidad, geometría del analizador, etc.,  $C_a$  es la concentración en volumen del elemento  $A$  suponiendo homogéneo todo el material, y  $\sigma_a$  es la sección eficaz de fotoionización. El modo habitual de efectuar la cuantificación en un espectro de XPS no es usar la fórmula anterior, sino substituir el producto  $K_i \sigma_i \lambda_i$  por un factor de sensibilidad determinado experimentalmente, y expresar la composición en tanto por ciento de átomos o una relación atómica de dos de ellos.

Un concepto de gran importancia en este campo es el *parámetro Auger*  $\alpha$ , introducido por *Wagner* {Wagner, (1975)}, como una medida que permite obtener información sobre el entorno químico del átomo que sufre el proceso de fotoemisión a partir del desplazamiento de las líneas de XPS. Este parámetro se define como la diferencia de energía cinética del electrón Auger y del fotoelectrón de un nivel interno del átomo emisor.

$$\alpha = E_c(\text{Auger}) - E_c(\text{fotoelectrón}) \quad \text{ec. [II-6]}$$

Es obvio que al ser una diferencia entre dos parámetros que están afectados por igual por la carga estática de la muestra, los efectos de ésta sobre él



se anulan. Asimismo, cualquier corrección debida a la función trabajo del material también es innecesaria, de modo que el parámetro Auger de un elemento en un material es característico de él. Posteriormente se propuso el parámetro Auger modificado  $\alpha'$  {Gaarenstroom y Winograd, (1977)}, que resulta independiente de la fuente de rayos X que induce los procesos de fotoemisión:

$$\alpha' = \alpha + h\nu = E_c(\text{Auger}) - E_c(\text{fotoelectrón}) + h\nu \quad \text{ec. [II-7]}$$

$$\alpha' = E_c(\text{Auger}) + E_e(\text{fotoelectrón}) \quad \text{ec. [II-8]}$$

Una de las características más sobresalientes de la técnica es que es capaz de ofrecer información no sólo del tipo de elemento presente en la muestra, sino también de su estado de oxidación. Así, muy tempranamente se observó {Nordling y col., (1958)}, que existen variaciones en  $E_e$  en función del estado de oxidación de los elementos analizados. Estas variaciones se denominan *desplazamiento químico* y pueden llegar a ser de varios eV {Briggs y Seah, (1990)}.

Se han utilizado dos equipos para la obtención de los espectros de XPS recogidos en esta memoria. Por un lado, las experiencias que conllevan tratamientos térmicos *in situ* en presencia de distintas mezclas de gases, se llevaron a cabo en un espectrómetro *Leybold-Heraeus* modelo *LHS10* (Ilustración II-2). Este laboratorio de superficies consta de una cámara de vacío preliminar para la introducción de muestras, una precámara de tratamiento dotada entre otras herramientas de una fuente de iones para desbastado, un sistema de dosificación de gases, y una cámara de análisis provista entre otros dispositivos, de una fuente dual de rayos X de Al y Mg, (radiación Mg  $K_\alpha$  1.253,6 eV; radiación Al  $K_\alpha$  1.486,6 eV)\*, y un analizador hemisférico modelo *Leybold PS-EA-200*. Las muestras, en forma de láminas o pastillas de aproximadamente 6 x 6 x 1 mm<sup>3</sup>, fueron tratadas térmicamente en la precámara por calefacción resistiva del portamuestras, una lámina de tántalo. Las condiciones de vacío reinantes en la cámara y precámara fueron de 10<sup>-7</sup> y 10<sup>-10</sup> Torr. Las mezclas de gases se realizaron a partir de botellas de gases puros mediante el seguimiento de la presión parcial, con la precámara en modo estanco. Los tratamientos térmicos se han realizado con elevación manual de la temperatura desde la ambiente ( $\approx 1^\circ\text{C/s}$ ), y tratamiento isoterma durante 30 minutos. Para la adquisición de



**Ilustración II-2.-** Equipo de fotoemisión (XPS) *Leybold-Heraeus LHS10*, para análisis de superficies.

los espectros se ha utilizado un analizador hemisférico, con un valor de *energía de paso*  $\Delta E = 44$  eV, incrementos de energía de 0,1 eV, constantes de tiempo de 100 ms y un número de barridos variable, comprendido entre 10 y 50 según la intensidad absoluta de la señal a registrar. Durante el registro, las muestras se dejaron con potencial flotante. Se ha empleado una rendija en el analizador de 5 mm y la radiación Al  $K_\alpha$  (1.486,6 eV) como fuente de excitación de la muestra. En las condiciones de resolución utilizadas ( $\Delta E = 44$  eV), el analiza-

\* La radiación  $K_\alpha$  es la que se produce como consecuencia de las transiciones electrónicas entre la capa L y la K, teniendo en cuenta la regla de selección  $\Delta l = \pm 1$ .

dor resuelve el pico de  $\text{Ag}3d_{5/2}$ \* de una lámina limpia de plata, con una anchura a la altura media de 0,90 eV. La potencia de los rayos X empleada (20 mA, 11 kV), ha sido moderada para evitar posibles modificaciones químicas en el material estudiado, inducidas por la radiación {Pietrogiacomí y col., (1999); Shelef, (1995)}.

En la síntesis y caracterización de los sistemas modelo  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_x$ , se ha utilizado un segundo equipo de ultra alto vacío: *VG Escalab 210 de Vacuum Generator* (Ilustración II-3). Éste está constituido por una cámara de análisis dotada, entre otros elementos, de un analizador hemisférico, cañón de rayos X de ánodo doble (Al y Mg) y fuentes de electrones e iones; una precámara de tratamiento, dotada de un sistema de dosificación de gases, un cañón de iones para llevar a cabo tratamientos superficiales de desbastado e implantación (modelo *VG 8018*), y una fuente de plasma por microondas. Como en el equipo anterior, la presión residual se encuentra en el intervalo  $10^{-10}$  Torr y  $10^{-7}$  Torr para la cámara de análisis y la de preparación respectivamente. La adquisición de los espectros se realizó con un valor de *energía de paso*  $\Delta E=50$  eV, en incrementos de 0,1 eV, constantes de tiempo de 100 ms y un número de barridos variable (10-50), con la muestra con potencial flotante. Se ha empleado una rendija en el analizador de 4 mm y la radiación Al  $K_\alpha$  (1.486,6 eV) con una potencia moderada (20 mA, 12 kV). En las condiciones indicadas ( $\Delta E=50$  eV), el analizador resuelve el pico de  $\text{Ag}3d_{5/2}$ , con una anchura a la altura media de 1,48 eV.

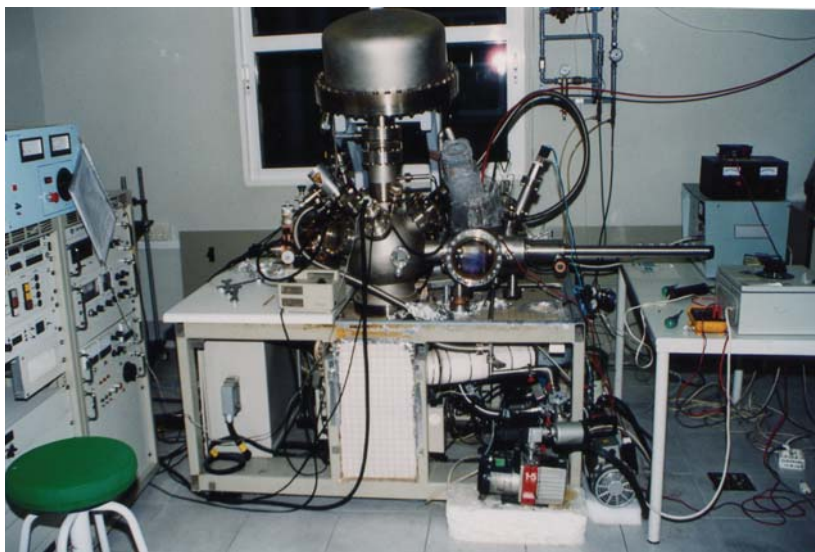


Ilustración II-3.- Equipo de fotoemisión (XPS) *VG Escalab 210*, incluyendo la electrónica de control (izquierda), la cámara de análisis esférica (centro), la cámara de preparación con la barra de transferencia (derecha), y el analizador de electrones hemisférico (arriba).

El equipo de microondas utiliza un generador *Microtron 200 Mark3* de la casa *Electro Medical Supplies (Greenham)*, con una potencia máxima de 200 Watios. Mediante una guía de ondas, las microondas se llevan hasta una cámara de resonancia a través de la cual pasa un tubo de cuarzo de 1 cm de diámetro. Por el extremo superior del tubo se introduce el gas que va a constituir el plasma ( $\text{O}_2$ ), y el otro extremo va insertado en la cámara de preparación de muestra del XPS atravesándola gracias a un pasamuros con juntas de *vitón*.

\* La notación usual para designar una *señal de fotoelectrones* consiste en indicar el símbolo químico del átomo emisor, seguido del orbital electrónico del que procede el fotoelectrón, junto con el número cuántico momento angular total  $j$  como subíndice.

Este extremo del tubo se orienta directamente sobre la muestra a tratar, y se sitúa a una distancia de  $\approx 1$  cm de su superficie.

Aunque la anchura natural de la radiación de Mg  $K_{\alpha}$  es ligeramente más estrecha (0,7 eV, anchura a media altura) que la de Al  $K_{\alpha}$  (0,85 eV), para obtener los espectros se tuvo que emplear ésta última radiación Al  $K_{\alpha}$  (1.486,6 eV), ya que la señal  $Cu_{L_{3VV}}$ \* solapa con la señal Zr3p si la radiación utilizada es la del Mg  $K_{\alpha}$  (1.253,6 eV).

Todos los espectros correspondientes a los sistemas modelo, han sido calibrados en energía, atendiendo al pico  $3d_{5/2}$  del circonio, con un valor de 182,2 eV para el  $ZrO_2$  y 178,79 eV para el Zr<sup>{Briggs y Seah, (1990)}</sup>. En el caso de los sistemas en polvo, la señal Zr $3d_{5/2}$  de  $ZrO_2$  se encuentra desplazada hacia menores valores de energía de enlace (0,6 eV), por lo que se han calibrado dando a la señal Zr $3d_{5/2}$  el valor de 181,6 eV. En el caso de las experiencias en las que se ha utilizado grafito, la señal elegida para calibrar el sistema ha sido el C1s, con un valor de 284,5 eV<sup>{Briggs y Seah, (1990)}</sup>.

Asimismo, los espectros han sido normalizados en intensidad atendiendo al área de los picos de fotoelectrones utilizados para calibrar en energía en cada caso. El grado de cubrimiento de las diferentes preparaciones se ha expresado como la relación de intensidades Cu/Zr o Cu/C, determinada a partir de las áreas de  $Cu_{2p_{3/2}}/Zr_{3d}$  y  $Cu_{2p_{3/2}}/C_{1s}$ , respectivamente, modificadas con los factores atómicos de sensibilidad de estos elementos (7,04 para el Zr3d, 16,73 en el caso de la señal  $Cu_{2p_{3/2}}$ , 2,93 para el O1s y 1 para el C1s<sup>{Scofield, (1976)}</sup>). Para el cálculo de las áreas de las distintas señales se ha empleado como línea base el algoritmo de Shirley<sup>{Shirley, (1972)}</sup>. Como primera aproximación, el cubrimiento equivalente a una monocapa puede esperarse cuando la relación atómica Cu/Zr es de 0,1<sup>{Briggs y Seah, (1990)}</sup>.

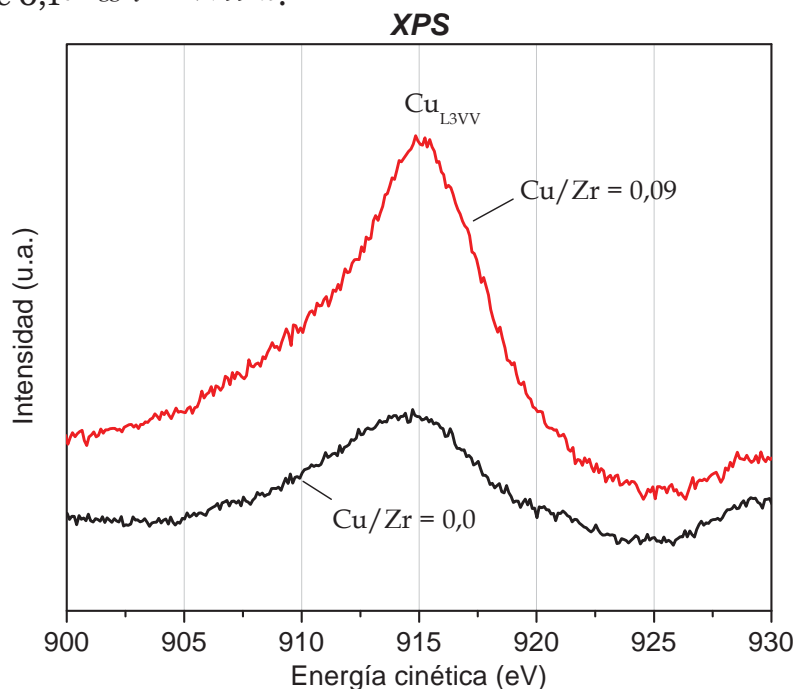


Figura II-3.- Región XPS correspondiente al  $Cu_{L_{3VV}}$  donde puede apreciarse el pico debido al sustrato de  $ZrO_2$ .

\* La notación de una *señal Auger* consiste en indicar el símbolo del átomo emisor y como subíndice la capa electrónica en la que se encuentra el hueco, la capa de donde procede el electrón que llena el hueco y finalmente la capa de la que procede el *electrón auger* emitido. Así,  $L_{3VV}$ , significa que el hueco se encuentra en el orbital  $2p_{3/2}$ , y el electrón que relaja y el que se emite proceden de la capa de valencia.



Para la determinación precisa de la posición del pico Auger  $\text{Cu}_{L3VV}$ , se ha restado previamente un espectro normalizado del sustrato  $\text{ZrO}_2$ , que presenta una señal ancha situada a aproximadamente 915 eV de energía cinética (Figura II-3).

Los cálculos relativos al porcentaje de  $\text{Cu}^+$  en las muestras en polvo  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  sometidas a distintos tratamientos, se han realizado a partir de las áreas normalizadas de la señal  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , según la ecuación:

$$\% \text{Cu}^+ = 100 \cdot \frac{\text{Área muestra} - \text{Área patrón } \text{Cu}^{2+}}{\text{Área muestra}} \quad \text{ec. [II-9]}$$

donde las áreas se refieren a la señal  $\text{Cu}2p_{3/2}$  y su satélite, de los espectros de la muestra y de un patrón de  $\text{CuO}$ , cuya intensidad se ha normalizado con el fin de eliminar completamente el satélite de la región  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , en el espectro diferencia.

Es importante señalar que en las muestras de polvo  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , de menor contenido en cobre (0,4%), se ha observado la fotorreducción del  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ , cuando el registro del espectro se realiza en el espectrómetro *Escalab 2100*, para distancias entre la muestra y la fuente de rayos X inferiores a 1 cm, efecto que puede minimizarse aumentando esta distancia a valores superiores a 3 cm. Para las mismas condiciones de potencia nominales (11 kV, 20 mA), y tiempos de adquisición, no se observa este efecto tan drástico en el equipo *Leybold*, donde la fuente está más alejada de las muestras y tiene menos luminosidad ( $\approx 20$  veces inferior). No obstante no se ha podido evitar que, debido a los mayores tiempos de registro necesarios en este instrumento, puedan producirse fotorreducciones de  $\approx 10\%$  del  $\text{Cu}^{+2}$  inicialmente presente, en las muestras de menor contenido en cobre.

## II.7. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva de análisis capaz de proporcionar información sobre las fases cristalinas presentes en la muestra que se está analizando, pudiéndose obtener información tanto cuantitativa como cualitativa<sup>{Glusker y Trueblood, (1985)}</sup>. El fenómeno de difracción de rayos X se debe al proceso de dispersión elástica que tiene lugar cuando un haz de radiación electromagnética, monocromática y de longitud de onda del orden de la distancia interplanar, incide sobre una muestra cristalina. A la salida de dicha muestra, las ondas dispersadas por el cristal interfieren de forma constructiva, dando lugar a la aparición de máximos de intensidad según ciertas direcciones, que vienen dadas por la *ley de Bragg*:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{ec. [II-10]}$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d_{hkl}$  es el espaciado de la familia de planos  $hkl$  y  $\theta$  es el ángulo de difracción. Al ser  $\lambda$  y  $\theta$  parámetros conocidos, la obtención de  $d_{hkl}$  es inmediata. Como cada fase cristalina posee un conjunto de espaciados característicos, impuestos por la simetría y dimensiones de su celda unidad, su obtención permite identificar la fase cristalina.

Además, la difracción de rayos X también permite obtener un valor del tamaño del dominio cristalino ya que, la anchura de los picos de difracción está relacionada con las dimensiones del cristal por la *ecuación de Scherrer*:

$$D_{hkl}(\text{\AA}) = \frac{0,94\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad \text{ec. [II-11]}$$

donde  $D_{hkl}$  es el tamaño medido del dominio en la dirección perpendicular a los planos  $hkl$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación Cu  $K_{\alpha}$  (1,5418 Å),  $\theta$  es el ángulo de difracción de Bragg, y  $\beta_{hkl}$  es la anchura a media altura del pico elegido, expresada en radianes y calculada según la expresión:

$$\beta_{hkl} = \sqrt{B_{hkl}^2 - b_{hkl}^2} \quad \text{ec. [II-12]}$$

donde  $B_{hkl}$  es la anchura experimental y  $b_{hkl}$  es la anchura instrumental<sup>{Skoog y Leary, (1994)}</sup>.

En este trabajo se ha empleado un difractómetro *Siemens Kristalloflex D-501*, provisto de un detector de centelleo y una fuente de radiación de Cu  $K_{\alpha}$ . La fuente trabajó con un potencial de aceleración de 36 kV y una corriente de 26 mA. Los difractogramas se han realizado entre los ángulos  $2\theta = 10$  y  $70^\circ$ , con un barrido en forma continua, con toma de datos cada  $0,05^\circ$  y un tiempo de adquisición de 1 segundo. Las muestras se prepararon por compactación manual suave en un portamuestras de aluminio de  $2 \times 3 \text{ cm}^2$ .

### 11.8. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Un *microscopio electrónico de transmisión* consta de un cañón electrónico que produce un haz de electrones, el cual es acelerado electrostáticamente hasta varios cientos de kV, un sistema de lentes condensadoras que focalizan el haz sobre la muestra, una lente objetivo encargada de formar la imagen una vez el haz atraviesa la muestra, y un sistema de lentes proyectoras que amplifican la imagen proyectándola sobre una pantalla fluorescente. Todo el sistema se encuentra en vacío ( $5 \cdot 10^{-6}$  Torr). La formación de la imagen en un TEM, puede describirse según la teoría de la óptica ondulatoria formulada por *Abbe*. Cuando una onda plana incide sobre una muestra delgada, las ondas que abandonan la muestra con el mismo ángulo son focalizadas por la lente objetivo en su plano focal, formándose en este plano un diagrama de difracción de *Franhofer*. Las interferencias producidas por las ondas después de dicho plano reconstruyen la onda procedente del objeto en el plano imagen y posee información sobre la estructura de la muestra<sup>{Watt, (1985); Rojas, (2001)}</sup>.

En este trabajo, se ha empleado un microscopio *Philips CM 200* (Ilustración II-4), con un potencial de aceleración de 200 kV y una fuente de electrones de  $\text{LaB}_6$ , con una resolución entre puntos de 0,24 nm. En este equipo también se han realizado *análisis por energías dispersivas de Rayos X (EDX)*, que no es más que el análisis de los rayos X generados al incidir los electrones sobre la muestra. Para ello se utilizó un detector *Philips DX 4*, y se analizó una zona de 20 nm de diámetro.

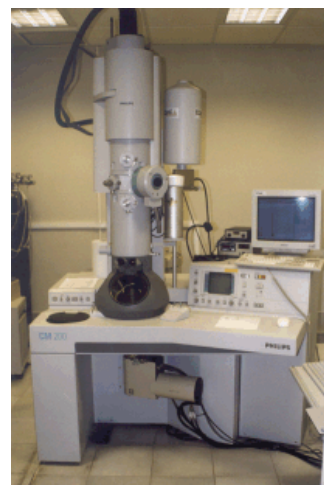


Ilustración II-4.- Microscopio Electrónico de Transmisión *Philips CM 200*.

Para su observación, las muestras en polvo se dispersaron en agua, (aproximadamente 0,1 mg en 25 mL), y una gota de esta suspensión se depositó sobre un portamuestras de níquel consistente en una rejilla circular de 3 mm de diámetro sobre la que se ha depositado un polímero y grafito para hacerla conductora. Tras la evaporación del agua a 30°C, la muestra está lista para ser observada.

### II.9. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La *microscopia electrónica de barrido* es una técnica importante para el análisis de superficies a escala submicrométrica proporcionando información morfológica y topográfica. Para obtener una imagen por microscopia electrónica de barrido, la superficie de una muestra sólida es barrida con un haz de electrones muy fino y de elevada energía (20-30 keV). Como resultado se producen diversos tipos de señales: electrones retrodispersados, secundarios y *Auger*, fluorescencia de rayos X y otros fotones de menores energías. Todas estas señales se pueden utilizar en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a los electrones retrodispersados y secundarios<sup>{Watt, (1985); Skoog y Leary, (1994)}</sup>.



Ilustración II-5.- Microscopio electrónico de barrido JEOL.

El microscopio utilizado fue un *JEOL*, modelo *JSM5400* (Ilustración II-5), dotado de un filamento de wolframio como emisor de electrones, trabajando a una tensión de entre 10 y 20 kV y con un potencial de aceleración de 30 keV. Se pueden obtener aumentos de x15 a x200.000 para una distancia de 48 mm. La resolución máxima es de 4,0 nm con imagen de electrones secundarios a 30 kV y 8 mm de distancia de trabajo.

Las muestras se soportaron sobre un portamuestras de cobre, adhiriéndose con una cinta adhesiva, y se metalizaron con una capa de oro mediante “*sputtering*” con plasma de argón, para hacerlas conductoras.

### II.10. Termogravimetría (TG), y análisis térmico diferencial (ATD).

En un *análisis termogravimétrico* se registran las variaciones de la masa de una muestra, en una atmósfera controlada, en función de la temperatura. La representación de la masa en función del tiempo se denomina *termograma* o *curva de descomposición térmica*, y refleja cambios químicos que llevan implícitos, desorciones o adsorciones de productos gaseosos. El *análisis térmico diferencial* es una técnica en la que se mide el gradiente térmico que se establece entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura del horno. La representación de ese gradiente ( $\Delta T = T_r - T_s$ ), frente a la temperatura, se denomina *termograma diferencial*. En un termograma de este tipo pueden aparecer tanto picos positivos como negativos, donde los primeros son el resultado de los procesos exotérmicos en los que se desprende calor de la muestra, provocando que su temperatura aumente, mientras que los segundos son consecuencia de procesos endotérmicos en los que el calor es absorbido

por la muestra. Los picos de análisis térmico diferencial pueden resultar tanto de cambios físicos como de reacciones químicas inducidos térmicamente<sup>{Skoog y Leary, (1994)}</sup>.

La termobalanza utilizada ha sido una *Setaram TG-DTA-92* (Ilustración II-6), con una precisión de 0,01 mg y 0,01°C. Este sistema está dotado de un sistema calefactor resistivo de grafito y horno de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), pudiéndose alcanzar temperaturas de hasta 1.600°C.



**Ilustración II-6.- Termobalanza Setaram TG-DTA-92.**

Las medidas se han realizado en un crisol de platino con alrededor de 20 mg de muestra, en flujo de aire seco ( $25 \text{ mL}^\dagger/\text{min}$ ), con una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta unos  $1.000^\circ\text{C}$ . Para el análisis térmico diferencial se ha utilizado un segundo crisol con  $\alpha$ -alúmina como material de referencia.

### II.11. Microelectroforesis y espectroscopia de fotocorrelación.

La medida de la *movilidad electroforética* de las partículas de un sólido en suspensión, en función del pH y la fuerza iónica del medio, permite determinar magnitudes tales como el *potencial Z* y el *punto isoeléctrico* (pH al cual la movilidad electroforética es cero, que en la mayoría de los casos coincide con un valor de potencial Z nulo)<sup>{Kissa, (1999)}</sup>. La técnica requiere de una cubeta equipada con unos electrodos que proporcionen un potencial eléctrico dentro de la suspensión. En la cubeta se produce la migración de las partículas coloidales (*microelectroforesis* o *electroforesis*), como consecuencia del campo eléctrico aplicado. La medida de este movimiento puede usarse para determinar la carga eléctrica de las partículas, así como la magnitud del potencial Z. Para el cálculo del potencial Z a partir de la movilidad se emplea la *relación de Smolochowsky*<sup>{Kissa, (1999)}</sup>. La medida del punto isoeléctrico de las muestras  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con distinto contenido en cobre, puede proporcionar información sobre la dispersión del óxido de cobre sobre la superficie de las partículas de óxido de circonio, tomando como referencia el punto isoeléctrico del soporte y del óxido cúprico másico.

La medida del *movimiento browniano* (*coeficiente de difusión translacional*), de las partículas de un sólido en suspensión, permite calcular el *diámetro hidrodinámico* (diámetro de una esfera que posee el mismo coeficiente de difusión translacional que la partícula), gracias a la *ecuación de Stokes-Einstein*<sup>{Kissa, (1999)}</sup>. Esta técnica denominada *espectroscopia de fotocorrelación*.

<sup>†</sup> Todas las magnitudes de volumen de la presente memoria, se refieren en *condiciones estándar* de presión y temperatura ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ), excepto en las técnicas de adsorción de gases (epígrafe II.12).



ción, se basa en la medida de la intensidad de la luz dispersada por una dispersión coloidal de las partículas, la cual se encuentra relacionada con el diámetro de las mismas a través de la *ecuación de Rayleigh*.

Para realizar las medidas anteriormente mencionadas de microelectroforesis y espectroscopia de fotocorrelación, se empleó un *analizador automático de partículas* modelo *Zetamaster* (*Malvern Instruments*), equipado con un láser de He-Ne de 5 mW y 633 nm, el cual trabaja moduladamente con una frecuencia entre 125 y 1.000 Hz. Puede medir tamaños de partícula entre 10 y 50.000 nm, y movilidades entre  $-10$  y  $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}/\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Los datos se tratan mediante el programa *Z Master S Advanced v1.35*. Para la medida del pH, se ha utilizado un *pHmetro microprocesador HI 9321* de *Hanna Instruments*, con calibración de dos puntos, utilizando disoluciones tamponadas de pH 4,00 y 7,00 suministradas por *Hanna Instruments*.

La metodología seguida para la preparación de las muestras ha consistido en la realización de una suspensión de  $\approx 3$  mg del material a analizar (óxido de circonio o  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , molturado previamente en un mortero de ágata), en  $100 \text{ cm}^3$  de una disolución acuosa de  $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$ . Dicha suspensión fue sometida a sonicación durante 15 minutos tras los cuales se estabilizó durante 12 horas. Esta suspensión se utilizó tal cual en la técnica de espectroscopia de fotocorrelación. Para la medida del punto isoeléctrico se midió el potencial Z a distintos pH en incrementos de  $\approx 0,5$  unidades y en el intervalo adecuado. El ajuste del pH se realizó mediante la adición gota a gota, de disoluciones de HCl o NaOH según convenga. A partir de las curvas de potencial Z en función del pH, se ha obtenido el punto isoeléctrico (PIE), mediante un ajuste polinomial de los puntos experimentales.

## II.12. Técnicas de fisisorción y quimisorción de gases.

La adsorción de gases sobre los sólidos se clasifica en *adsorción física* o *fisisorción* y *adsorción química* o *quimisorción*, diferenciándose ambos tipos fundamentalmente por la fortaleza del enlace entre el *adsorbato* y la superficie. En los estudios de adsorción, se mide la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión  $P$  del gas en equilibrio con el sólido. A la representación de la cantidad de gas adsorbido (número de moles o volumen), por gramo de adsorbente, frente a la presión de equilibrio a temperatura constante, se denomina *isoterma de adsorción*. La forma de las isotermas son características del sistema adsorbato-adsorbente, y de la temperatura, pudiendo extraerse de ellas características físicas como la *superficie específica* del adsorbente y la *concentración superficial de centros activos*, entre otras. Para ello, existen varios modelos que intentan obtener una representación matemática de las isotermas de adsorción, como por ejemplo el *modelo de Langmuir*, el *modelo de Freundlich* y el de *Brunauer, Emmett y Teller* {Rouquerol y col., (1999); IUPAC, (1985); Levine, (1996)}.

El equipo empleado ha sido un *Micromeritics* modelo *ASAP 2010* (Ilustración II-7), capaz de medir en el intervalo de presión 0-950 Torr. Las sondas de temperatura consisten en resistencias de platino, con una precisión de



Ilustración II-7.- Equipo de quimisorción y fisisorción ASAP 2010.

$\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ . El tubo de muestra para fisisorción es de vidrio, con un diámetro de 1,272 cm ( $1/2$  pulgada), terminado en un bulbo, con un volumen total de 9 cm<sup>3</sup>. Para la quimisorción los tubos utilizados son de cuarzo en forma de U. La rama donde se sitúa la muestra posee un diámetro de 1,272 cm ( $1/2$  pulgada), y la otra, por donde salen los gases, es de 0,318 cm ( $1/8$  pulgada). Los gases empleados ( $\text{N}_2$ , He y CO), fueron de una pureza 99,999% o superior.

Se han obtenido las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^{\circ}\text{C}$  y de CO a  $35^{\circ}\text{C}$  de todos los sistemas utilizados. Todas las medidas de volumen de gases adsorbidos se refieren en *condiciones normales* de presión y temperatura (CN, 1 atm y  $0^{\circ}\text{C}$ ). En cada medida se han utilizado aproximadamente 100 mg de muestra, calentada a vacío a  $150^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora, con el fin de desgasificar y limpiar la superficie del sólido. La superficie específica de las muestras estudiadas se ha determinado a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno mediante el modelo BET<sup>{Brunnauer y col., (1938)}</sup>. De este modo, se ha linealizado la isoterma de adsorción de nitrógeno en el intervalo  $0 < P/P_0 < \text{punto } B$ , (formación de 1 monocapa adsorbida), mediante la representación de  $1/[V((P_0/P)-1)]$  frente a  $P/P_0$ , donde  $V$  es el volumen adsorbido en cm<sup>3</sup> por gramo de muestra (cm<sup>3</sup>/g). A partir de la pendiente  $Pe$  y la ordenada en el origen  $Y$ , se calcula la superficie BET  $S_{\text{BET}}$ , en m<sup>2</sup>/g, a partir de la expresión:

$$S_{\text{BET}} = \frac{A \cdot N_A}{22414(\text{cm}^3 / \text{mol}) \cdot 10^{18}(\text{nm}^2 / \text{m}^2) \cdot (Pe + Y)} \quad \text{ec. [II-13]}$$

donde  $A$  es el área de la sección de la molécula de adsorbato expresada en nm<sup>2</sup> (0,1620 nm<sup>2</sup> para nitrógeno), y  $N_A$  es el número de Avogadro. El valor del parámetro  $C$  que determina la intensidad de la interacción adsorbente-adsorbato, y por tanto indica la bonanza del cálculo BET, viene dado por:

$$C = \frac{Pe + Y}{Y} \quad \text{ec. [II-14]}$$

En el caso de las isothermas de quimisorción de CO, tras el tratamiento de secado a  $150^{\circ}\text{C}$ , las muestras han sido sometidas a un proceso de reducción hasta  $\text{Cu}^+$ <sup>{Praliaud y col., (1998)}</sup>, puesto que tanto el  $\text{Cu}^0$  como el  $\text{Cu}^{2+}$ , adsorben muy débilmente el CO<sup>{Kim y col., (2002)}</sup>. La quimisorción de CO da lugar, a aductos de tipo  $\text{Cu}^+-\text{CO}$  de estequiometría 1:1 (*monocarbonilo de cobre (I)*)<sup>{Praliaud y col., (1998); Kim y col., (2002)}</sup>. El pretratamiento ha consistido en un calentamiento hasta  $100^{\circ}\text{C}$  a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , con flujo de He (80 mL/min). Evacuación y posterior tratamiento en flujo de CO de 10 mL/min, durante 15 minutos, para reducir el  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ . A continuación se trata en flujo de He (80 mL/min), hasta  $300^{\circ}\text{C}$  ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), durante 90 minutos, y finalmente evacuación y enfriamiento hasta la temperatura de análisis  $35^{\circ}\text{C}$  ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Tras la primera isoterma de adsorción se ha evacuado la muestra durante 30 minutos a  $35^{\circ}\text{C}$  y se ha obtenido la segunda isoterma de adsorción, con el fin de obtener la adsorción reversible e irreversible.

Para calcular el porcentaje de metal activo disponible para interaccionar con el adsorbato o *dispersión metálica*, se ha utilizado la expresión:

$$\text{Dispersión Metálica (\%)} = \frac{100}{22414(\text{cm}^3 / \text{mol})} \cdot \frac{V \cdot F}{[M]/P} \quad \text{ec. [II-15]}$$

donde  $V$  es el volumen obtenido por intersección de la zona plana de la isoterma con el eje  $Y$  expresado en cm<sup>3</sup>/g (a partir del cual, también se obtiene la

cantidad de CO adsorbido),  $[M]$  es la cantidad de metal de la muestra expresado en tanto por uno en masa,  $P$  es la masa atómica del metal en g/mol y finalmente,  $F$  es el factor estequiométrico del aducto que forma el adsorbato y el metal  $M$  (igual a 1 para el monocarbonilo de cobre). El área de la superficie metálica expuesta en m<sup>2</sup>/g de muestra, se ha calculado mediante la expresión:

$$\text{Área Superficie Metálica} = \frac{N_A}{22414 \text{ (cm}^3/\text{mol)}} \cdot V \cdot F \cdot A \quad \text{ec. [II-16]}$$

donde  $A$  es el área efectiva de un átomo de metal expresada en m<sup>2</sup>/átomo (0,0680 m<sup>2</sup>/átomo Cu).

Todos los cálculos se han efectuado sobre la *isoterma irreversible*, o sea la que resulta de restar al primer análisis (*isoterma total*), el segundo análisis (*isoterma reversible*).

### II.13. Reactor catalítico de flujo atmosférico.

La reactividad catalítica de los sistemas ZrO<sub>2</sub> y CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> (en polvo y depositado sobre placas de acero), en los procesos de *descomposición catalítica*, *reducción catalítica* y *reducción catalítica selectiva* de NO<sub>x</sub> (con hidrocarburos como agentes reductores), se ha determinado utilizando un reactor de flujo atmosférico (Ilustración II-8).



Ilustración II-8.- Dispositivo experimental para la medida de la actividad catalítica, vista general.

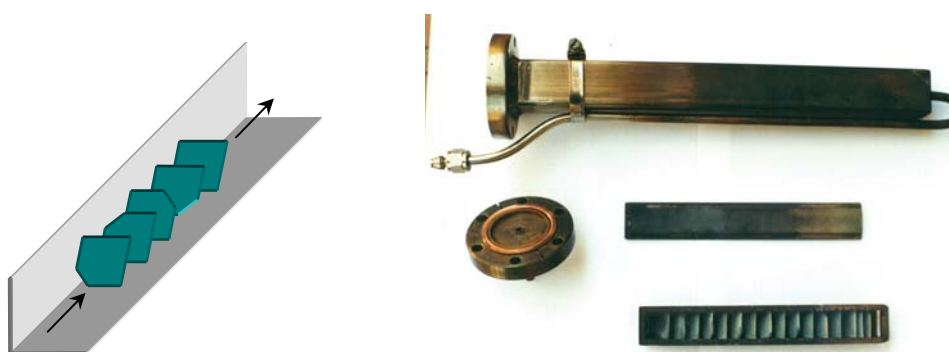
Este reactor consta de un conjunto de cuatro controladores de flujo másico de la marca *UNIT Instruments* modelo *UFC-1201*, con un caudal máximo de 200, 200, 50 y 10 cm<sup>3</sup>/min, respectivamente, conectados a botellas de gases comprimidos, mediante tuberías de acero de 0,318 cm (1/8 de pulgada), que permiten la preparación de la mezcla reactiva, que generalmente ha consistido en NO (1.000 ppm)\*, un hidrocarburo: metano, propano o propeno (1.000 a

\* Las concentraciones medias de NO<sub>x</sub> encontradas en las emisiones procedentes de motores de combustión (600-1.200 ppm)<sup>{Garin, (2001)}</sup>, e industrias (500-1.500 ppm)<sup>{Bosch y Janssen, (1988)}</sup>, son del orden de las 1.000 ppm, si bien hay que tener en cuenta que el nivel de las emisiones es muy variable y depende en gran medida de las condiciones de trabajo, tipo de combustible utilizado, temperatura de combustión, etc.

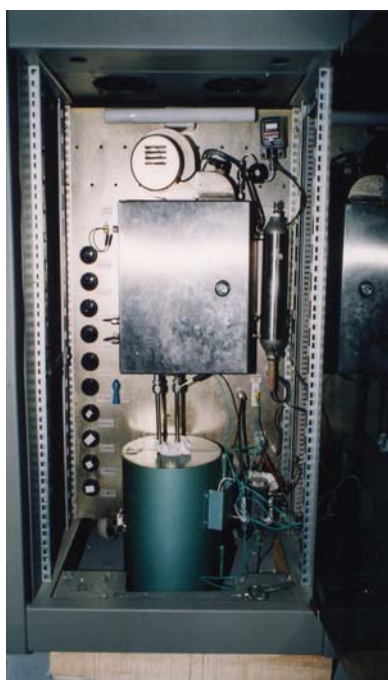


2.500 ppm), y en algunos casos oxígeno (3%), todo ello balanceado en He hasta alcanzar un flujo total de 100 mL/min. Para las muestras en polvo se ha utilizado un reactor tubular en U de acero inoxidable de 0,635 cm ( $\frac{1}{4}$  de pulgada), de diámetro y un volumen de 88,7 mL, situado en el interior de un horno cilíndrico con un ánima de 5 cm de diámetro, capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1.000°C (Ilustración II-10), provisto de un controlador de temperatura digital programable de la serie *REX-P90* de *RKC Instrument*.

Alternativamente, y para las muestras electrodepositadas en chapas de acero, se ha diseñado un reactor rectangular de acero inoxidable (Ilustración II-9), consistente en un portachapas con capacidad para 30 chapas de 2 x 2 cm<sup>2</sup>, que se inserta en el reactor, unido al sistema mediante una unión de tipo 40CF. Las chapas han sido chaflanadas por uno de sus vértices y giradas 90° unas respecto a otras con el fin de forzar la circulación de gases entre ellas. El volumen vacío de este reactor con el portachapas es de  $\approx 140$  mL.



**Ilustración II-9.-** Reactor catalítico para muestras electrodepositadas en chapas de acero de 2 x 2 cm<sup>2</sup>. Se observa el portachapas con 16 chapas, la tapadera, y la unión 40CF, junto con un diagrama en el que se muestra la disposición de las chapas frente al flujo gaseoso.



**Ilustración II-10.-** Caja de reacción, vista general.

Antes de la entrada en la zona de reacción, la mezcla gaseosa se calienta a 50°C, y en caso de ser necesario puede atravesar un saturador de 150 cm<sup>3</sup> de volumen y termostatizable hasta 90°C (Ilustración II-10), para la adición de agua a la mezcla de reacción (H<sub>2</sub>O 2,8%), mediante el burbujeo de la mezcla gaseosa a excepción del NO, que se incorpora posteriormente a la mezcla, con el fin de evitar su reacción con el agua del saturador.

El dispositivo se completa con un cromatógrafo *VARIAN 3800GC* (Ilustración II-8), para el análisis de la composición de la mezcla de productos y reactivos sin reaccionar. Este dispone de una válvula neumática termostatizada de 6 vías (*VICI-A60* de *Valco Instrument Co. Inc.*), para la inyección automática de 1 mL de muestra; un sistema de doble columna (*porapack N* y tamiz molecular de 5 Å), que permiten el análisis simultáneo de todos los reactivos y productos involucrados en la reacción; y un detector de conductividad

térmica (TCD). El control del análisis cromatográfico se ha realizado con el programa *Varian Star GC versión 5.51*.

En las medidas experimentales, se han utilizado 300 mg de muestra en polvo, y una velocidad espacial de  $29.000 \text{ h}^{-1}$ . En el caso de las muestras electrodepositadas en chapa, se han empleado 16 chapas con una cantidad de catalizador total de  $\approx 300 \text{ mg}$ , ( $\approx 18,75 \text{ mg/chapa}$ ). En todos los casos las muestras han sido pretratadas *in situ* en una mezcla al 3% de  $\text{O}_2/\text{He}$  a  $300^\circ\text{C}$  durante una hora. La actividad catalítica de las muestras se ha medido mediante un programa de temperatura que, como se recoge en la Figura II-4, consta de una rampa inicial de calentamiento a  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta la temperatura máxima de análisis ( $450$  ó  $550^\circ\text{C}$ ), temperatura que se mantiene durante 3 horas, para finalizar con una rampa de bajada a igual velocidad de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar la temperatura ambiente.

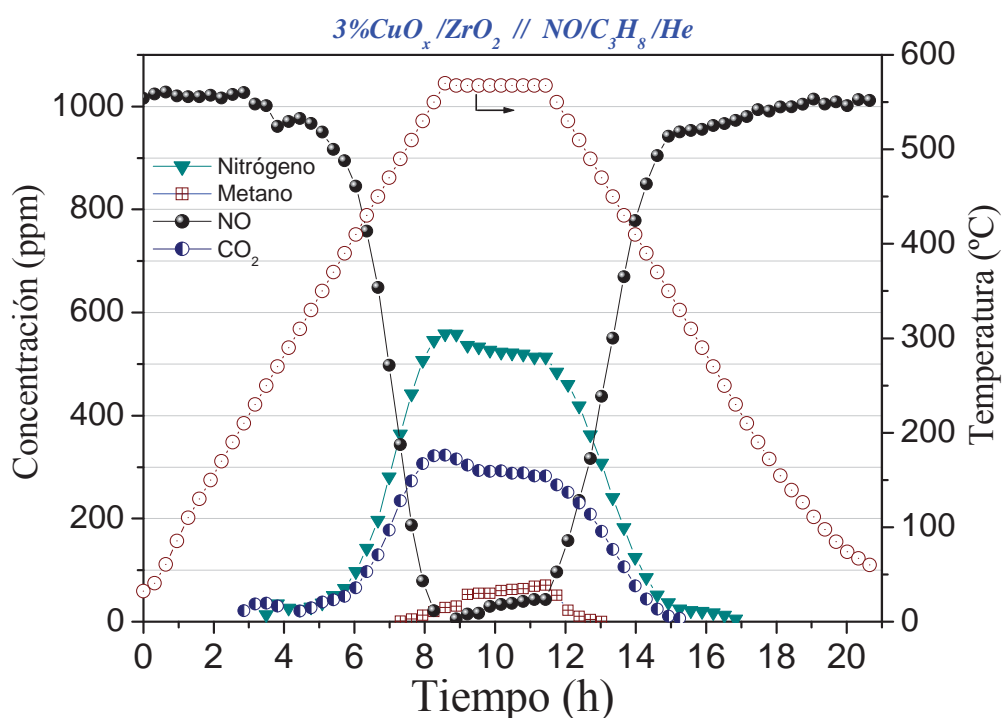


Figura II-4.- Ciclo típico usado para la medida de actividad catalítica, en la que se aprecia la evolución de la temperatura (-○-) y de los reactivos y productos en función del tiempo de reacción.

Los gases se analizan con el sistema cromatográfico realizando inyecciones de muestra cada 10 minutos en el caso de la mezcla con metano y cada 20 minutos en el resto. En el caso del metano, los cromatogramas se obtienen en régimen isoterma a  $60^\circ\text{C}$  mientras que para propano y propeno, a los 4,3 minutos de la inyección se inicia un calentamiento hasta  $150^\circ\text{C}$  a razón de  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ . En todos los casos se ha trabajado con el catarómetro termostatizado a  $120^\circ\text{C}$  y con una temperatura de filamento de  $150^\circ\text{C}$ . Como gas portador se ha utilizado He con un flujo en el canal de referencia de  $50 \text{ mL}/\text{min}$  y un flujo en el canal de muestra de  $30 \text{ mL}/\text{min}$ .

En la Figura II-4 se observa como las curvas que muestran la conversión de reactivos y productos en los recorridos de subida y bajada de temperatura, no son simétricas. Esto se debe tanto a la existencia de procesos de adsorción-

desorción de las distintas especies químicas que participan en la reacción, como a procesos de desactivación de los catalizadores, fácilmente observables en la zona isoterma de la figura. Por esta razón la mayor reproducibilidad entre distintas experiencias se consigue durante la rampa de bajada de temperatura, por lo que en todos los casos se ha utilizado ésta para el cálculo de los valores de conversión y selectividad del proceso.

Durante el análisis de mezclas NO/O<sub>2</sub> pueden surgir algunos problemas, principalmente la formación de una cola en el pico cromatográfico de NO, que ha sido reducida tratando las columnas con mezclas NO/O<sub>2</sub> (NO<sub>2</sub>), previamente al análisis<sup>{Amirnazmi y col., (1973)}</sup>.

Los datos de reactividad se han presentado calculando los porcentajes de conversión de hidrocarburo y de NO, a partir de las variaciones del área de la señal cromatográfica correspondiente a cada uno de estos reactivos. No obstante el área del pico de NO, está afectada por la concentración de oxígeno en la mezcla, posiblemente por su interacción con algunos centros activos del tamiz molecular. Para corregir este efecto instrumental, se ha efectuado un calibrado previo con mezclas NO/O<sub>2</sub>/He. Este calibrado permitió determinar un “Factor de corrección de NO” (Figura II-5), por el que hay que dividir el área de la señal de NO para obtener el área que esa misma señal tendría de existir una concentración constante del 3% de oxígeno en la mezcla analizada.

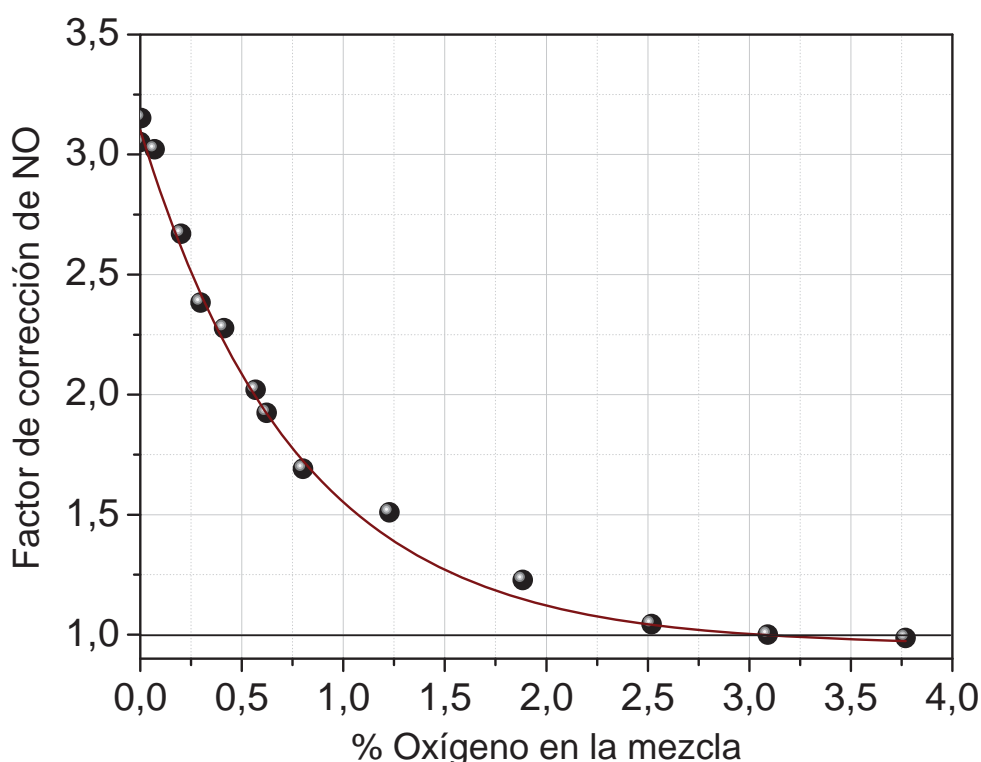


Figura II-5.- Curva de corrección del área de NO en función del porcentaje de oxígeno presente en la mezcla gaseosa de reacción (véase texto).

La cuantificación del resto de los productos de la reacción (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> en reacciones sin oxígeno, NO<sub>2</sub>, HCN), se ha realizado en todos los casos a partir del área cromatográfica en virtud de la similitud de sus coeficientes de conductividad térmica<sup>{Lide y Milne, (1994)}</sup>. Asimismo se ha utilizado en algún caso la es-

pectrometría de masas (véase epígrafe II.16), para determinar cualitativamente algunos productos de reacción como  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{HCN}$ , pero con un uso limitado ya que como es sabido, el  $\text{NO}$  puede fragmentarse en el filamento caliente de dicho equipo, produciendo fragmentos con idénticos valores  $m/q$  que los productos de reacción.

#### II.14. Reactor catalítico de reflujo.

En el presente trabajo, se ha diseñado y construido un reactor de reflujo, capaz de funcionar a presiones de hasta 2 bares, y temperaturas de  $400^\circ\text{C}$ , con un flujo total de mezcla reactiva de 20-30 L/min. El dispositivo con un volumen de 175 L, consta de una bomba rotatoria con la cual se hace vacío antes del llenado ( $10^{-3}$  Torr), y que posteriormente mueve la mezcla gaseosa a través del reactor, una campana de vidrio de volumen certificado de 150 L, un rotámetro (0-50 L/min) a la salida de la campana para la medida del flujo, y un restrictor variable para modificar el flujo entre 20 y 30 L/min. En el reactor pueden colocarse hasta 5 chapas circulares de 19,5 cm de diámetro. Como detectores, se ha trabajado con un espectrómetro de masas cuadrupolar *Prisma QMS 200* de *Pfeiffer Vacuum* (véase epígrafe II.16), para el análisis del oxígeno ( $m/q$  32), y metano ( $m/q$  15 y 13), calibrado con mezclas de aire sintético y  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  de 2.000 ppm, y un detector de quimioluminiscencia de  $\text{NO}_x$  modelo *AC 31M* de *Groupe Environnement S.A.*, capaz de medir de 0 a 10 ppm de  $\text{NO}_x$ . Se ha empleado un calibrador multipunto de *Groupe Environnement S.A.*, con el fin de diluir la muestra de gas en un factor 1/50, antes de ser analizada por el detector de quimioluminiscencia.

En la medida de la actividad catalítica se han utilizado 5 chapas de acero (Ilustración II-11), con una cantidad total de  $\approx 8,5$  g de catalizador ( $\approx 1,7$  g/chapa), calcinadas *in situ* en flujo de aire seco a  $400^\circ\text{C}$  durante 3 horas (véase epígrafe II.4). La temperatura de trabajo ha sido de  $340^\circ\text{C}$ , con una mezcla de reacción compuesta por  $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  en concentraciones de 500 ppm de  $\text{NO}$ , 1.000 ppm de metano y 5% de oxígeno.



Ilustración II-11.- Portamuestras del reactor de reflujo prototipo conteniendo 5 chapas de acero del sistema electrodepositado 3% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ /acero.

### II.15. Métodos térmicos programados: desorción, reducción y reactividad (DTP, TPR, RTP).

La *desorción térmica programada* o DTP, constituye uno de los métodos más utilizados para caracterizar la interacción de especies gaseosas con la superficie de sólidos. Esta técnica se basa en la paulatina elevación de la temperatura del sistema estudiado, con lo que se consigue que las sustancias adsorbidas sobre su superficie sean *desorbidas* (suponiendo que no se produzcan procesos de descomposición en el material estudiado). Generalmente se realiza un arrastre de dichas sustancias desorbidas con un flujo de gas inerte (He-DTP), o bien se emplea una mezcla reactiva como por ejemplo con metano (CH<sub>4</sub>/He-RTP), denominándose en este caso la técnica *reactividad térmica programada*. El análisis de este flujo gaseoso en función de la temperatura de la muestra, proporciona unas señales denominadas *perfiles de desorción* consistentes en diversos picos, que corresponden a especies liberadas en el proceso. La temperatura a la que se producen las desorciones está relacionada directamente con la energía de interacción de la superficie con la sustancia adsorbida.

La técnica de *reducción a temperatura programada* (TPR), consiste en el estudio de la reducción en función de la temperatura mediante el seguimiento de los consumos de reactivos gaseosos reductores (generalmente H<sub>2</sub>), producidos por reacción de los mismos con el material estudiado. Las tres técnicas comparten un mismo instrumental, distinguiéndose casi exclusivamente en cuanto a la composición de los gases de arrastre.

Los perfiles de TPR se han registrado de acuerdo con las recomendaciones experimentales bibliográficas<sup>{Monti y Baiker, (1983); Malet y Caballero, (1988)}</sup>, para optimizar la resolución de los procesos de reducción. Con tal fin se ha utilizado el *factor*  $P$ <sup>{Malet y Caballero, (1988)}</sup>, que engloba las condiciones experimentales utilizadas, y viene definido por la expresión:

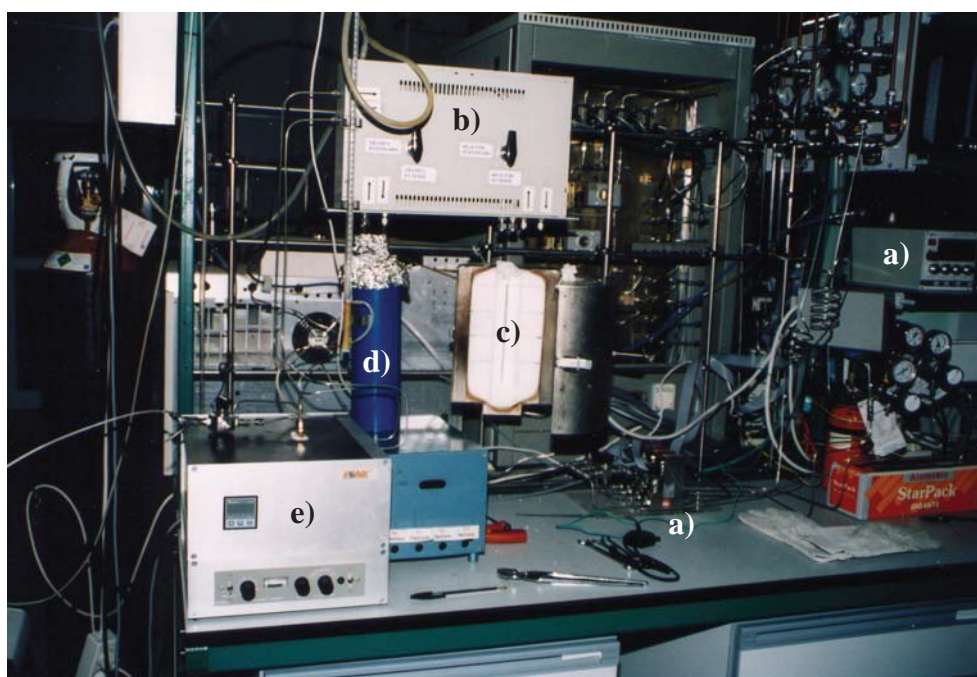
$$P = \frac{\beta S_0}{FC_0} \quad \text{ec. [II-17]}$$

donde  $\beta$  la velocidad de calentamiento en °C/min,  $S_0$  es la cantidad de especie reducible en la muestra expresada en moles, y  $FC_0$  es el producto del flujo gaseoso de mezcla de hidrógeno que pasa por el reactor y la concentración del mismo, teniendo por tanto el factor  $P$  dimensiones de temperatura.

El equipo utilizado para la realización de estas tres técnicas se muestra en la Ilustración II-12. Consta de cuatro controladores de flujo másico (*Bronkhorst HiTec* de 250, 10, 5 y 5 mL/min), para establecer las mezclas de gases; un reactor tubular de cuarzo en forma de U, de 1,28 cm (1/2 pulgada), de diámetro, con una muesca para insertar un termopar; un horno tubular de 5 cm de ánima y equipado con un controlador de temperatura programable *Eurotherm 2408*. El sistema dispone además de una trampa fría (acetona-CO<sub>2</sub>), a la salida del reactor. Una caja equipada con dos válvulas de cuatro vías, permite puentear o conectar en serie el reactor y la trampa fría con el resto del sistema. Como detectores se utiliza un *catarómetro* o *detector de conductividad térmica* (TCD), *Konik* modelo *KNK 319595*, equipado con dos cámaras, termostatizadas, y provisto de un hilo caliente con 4 filamentos de oro/volframio en



*puede de Wheastone*, que posee un tiempo de respuesta de 0,5 segundos y que responde a variaciones en la conductividad térmica del gas analizado. A la salida del catarómetro se halla conectado en serie un *espectrómetro de masas* cuadrupolar *Prisma QMS 200* de *Pfeiffer Vacuum* (véase epígrafe II.16). La mezcla de reacción generada por los controladores de flujo másico pasa directamente a la cámara de referencia del catarómetro, de ahí entra en la caja con las dos válvulas y dependiendo de la posición de estas, pasará por el reactor y, o la trampa fría. Tras esto el gas pasa por la segunda cámara del catarómetro y de ahí al espectrómetro de masas. Las salidas analógicas del controlador de temperatura y del catarómetro, se encuentran conectadas a un convertidor analógico-digital integrado en el espectrómetro de masas. El programa de control del propio espectrómetro de masas, recibe los datos del convertidor analógico-digital, y del cuadrupolo, lo que permite tratar los datos simultáneamente.



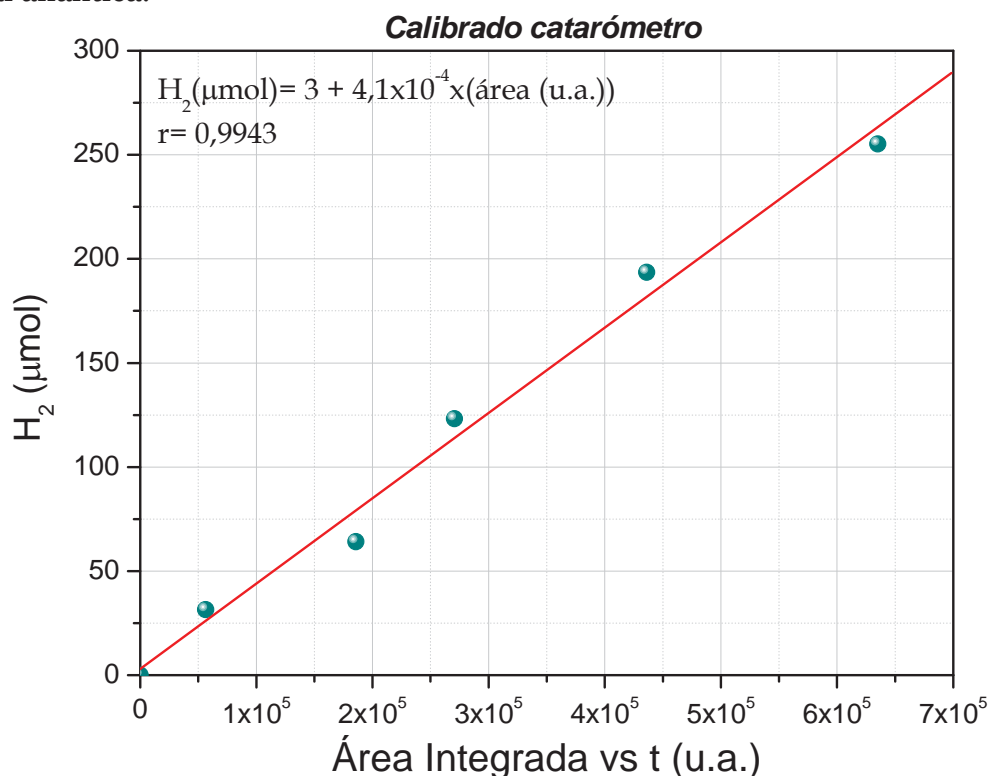
**Ilustración II-12.-** Dispositivo para realizar tratamientos térmicos programados, DTP, TPR, RTP. a) controladores de flujo másico y su electrónica, b) caja de control con dos válvulas de 4 vías, c) horno cilíndrico de reacción, d) trampa fría, e) catarómetro.

En los experimentos de DTP, se han utilizado  $\approx 200$  mg de muestra, calcinada *in situ* a  $300^{\circ}\text{C}$  (30 min), en una mezcla  $\text{O}_2/\text{He}$  al 20%, con un flujo de 100 mL/min. Tras su enfriamiento a temperatura ambiente, la muestra es purgada en He y puesta en contacto con la mezcla de adsorción,  $\text{NO}(2.000 \text{ ppm})/\text{He}$ , o  $\text{NO}(2.000 \text{ ppm})/\text{O}_2(3\%)/\text{He}$ , con un flujo de 50 mL/min. Tras la adsorción, realizada a  $25$  ó  $550^{\circ}\text{C}$ , con una rampa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , y un tiempo de adsorción de 30 minutos, se establece un flujo de 50 mL/min de He y se procede a elevar la temperatura a razón de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $500^{\circ}\text{C}$ , obteniéndose de este modo el perfil de desorción (He-DTP). En el caso de las experiencias RTP, se ha utilizado la mezcla  $\text{CH}_4/\text{He}$  con 2.000 ppm de metano ( $\text{CH}_4/\text{He}$ -RTP), con un flujo de 50 mL/min. En ambos casos el catarómetro se encuentra termostatzado a  $60^{\circ}\text{C}$  y con una corriente de filamento de 65 mA (para las condiciones de medida del espectrómetro de masas consúltese el epígrafe II.16).

La cuantificación de las experiencias de TPR, se ha realizado mediante el calibrado de la respuesta del detector de conductividad térmica (TCD), con el hidrógeno consumido durante la reducción de distintas cantidades de óxido cúprico CuO, según la ecuación [II-18]:



En la Figura II-6 se recoge la curva de calibrado obtenida tras la representación de la cantidad de hidrógeno consumido frente al área integrada de la señal analítica.



**Figura II-6.- Recta de calibrado para los perfiles TPR donde se representa el área integrada frente al tiempo respecto de la cantidad de hidrógeno consumida en la reducción de CuO.**

Las medidas experimentales TPR se han realizado con cantidades de muestra CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> variables según el caso (8,3 a 300 mg). En todos los casos se han utilizado muestras con la misma cantidad de material reducible (CuO, 1,2 mg), con un valor de  $P$  igual a 2,8°C (calculado suponiendo que todo el cobre presente en la muestra se encuentra en forma de óxido cúprico), y sometidas a un tratamiento de oxidación *in situ*, en una mezcla de O<sub>2</sub>/Ar del 20%, con un flujo de 100 mL/min, a 500°C durante 1 hora. Tras enfriar a temperatura ambiente y purgar la línea con Ar, se introduce la mezcla reactiva H<sub>2</sub>/Ar al 5%, a 50 mL/min. El registro de la señal originada por el catarómetro mientras se incrementa la temperatura de la muestra de manera lineal a 10°C/min, hasta 500°C, produce el perfil de reducción. El catarómetro se encuentra termostatisado a 60°C y con una corriente de filamento de 17 mA. La mezcla gaseosa atraviesa una trampa de CO<sub>2</sub>/acetona para retener el agua formada en el proceso de reducción.



## II.16. Espectrometría de masas.

La espectrometría de masas se ha empleado en esta memoria como técnica de análisis en las experiencias de medida de actividad catalítica en el reactor prototipo de reflujo, en las experiencias de análisis térmico DTP y TPR, y puntualmente en la actividad catalítica de laboratorio. Los espectros de masas se obtienen por conversión de los componentes de una muestra en iones gaseosos (mediante bombardeo electrónico), que se mueven rápidamente en presencia de un campo magnético y se separan en función de su relación masa/carga ( $m/q$ ). Esta técnica proporciona información cualitativa y cuantitativa de muestras complejas con alta sensibilidad. El tipo de espectrómetro de masas utilizado es el denominado *de cuadrupolo o filtro de masa*. Un cuadrupolo consiste en cuatro barras conductoras o polos, situados en las esquinas de un cuadrado. Los polos de vértices opuestos se conectan eléctricamente y se les aplica un potencial que viene dado por la formula:

$$\Phi(t) = U + V \cos(\omega t) \quad \text{ec. [II-19]}$$

mientras que al otro par de polos se les aplica el mismo potencial pero de signo opuesto.  $U$  es un voltaje de corriente continua y  $V$  es la amplitud de un voltaje de corriente alterna de frecuencia  $\omega$ . Si un ión entra en el cuadrupolo en la dirección del eje Z (perpendicularmente al cuadrupolo), los potenciales aplicados inducirán una componente transversal al movimiento del ión, de manera que con una correcta selección de  $V$  y  $U$ , sólo los iones que posean un determinado valor  $m/q$  tendrán un movimiento estable y serán transmitidos a través del cuadrupolo<sup>{Hoffmann y col., (1996)}</sup>. Los iones que emergen del cuadrupolo son detectados mediante una *copa de Faraday* y un *multiplicador de electrones*.

Se ha empleado un espectrómetro de masas cuadrupolar *Prisma QMS 200* de *Pfeiffer Vacuum* (Ilustración II-13), con posibilidad para medir en el intervalo de masa 1 a 100 *umas*, dotado de un *detector Faraday* y un “*channel-tron*” con un límite de detección de  $5 \cdot 10^{-12}$  y  $10^{-14}$  Torr respectivamente. La presión máxima de trabajo es de  $1 \cdot 10^{-4}$  Torr. La fuente de ionización consta de dos filamentos de iridio toriado trabajando a 10 mA y 300 V.

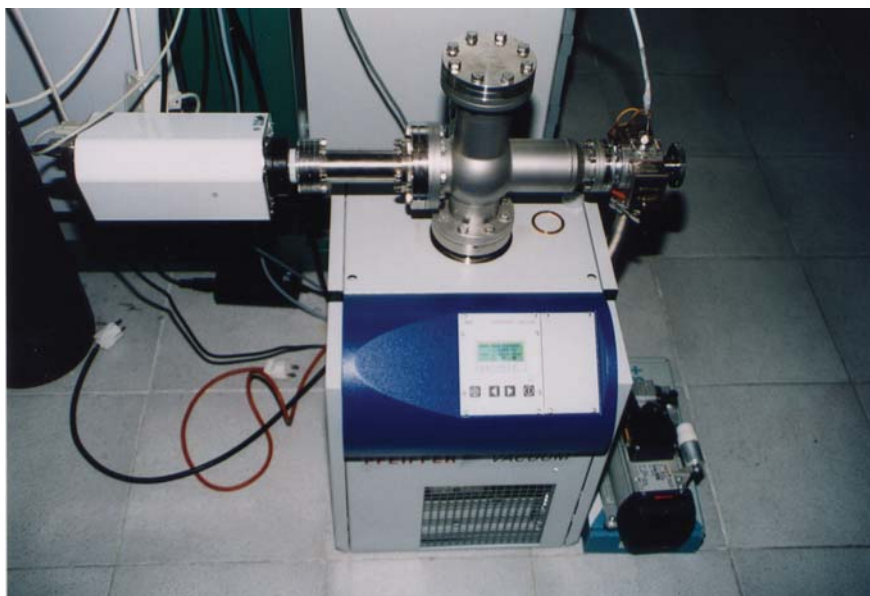


Ilustración II-13.- Equipo de espectrometría de masas *Prisma QMS 200*.

El sistema posee una bomba turbomolecular conectada a una bomba rotatoria para la evacuación de la cámara de medida, capaz de alcanzar una presión residual de  $10^{-9}$  Torr. La muestra gaseosa a analizar es introducida mediante un tubo capilar termostatzado a  $170^{\circ}\text{C}$  de un metro de longitud, conectado a la cámara de medida mediante una llave termostatzada cuya apertura permite la entrada de muestra en el espectrómetro. El cuádrupolo permite medir en forma de barrido analógico y en intensidad iónica frente al tiempo, con un máximo de 64 canales de medida. También es posible trabajar en modo cuantitativo previa calibración del equipo. La electrónica posee un convertidor analógico-digital que permite controlar dos entradas analógicas simultáneamente, utilizadas para monitorizar la temperatura del horno del sistema de métodos térmicos programados y el catarómetro del mismo. El espectrómetro se controla mediante un ordenador con el programa *Balzers Quadstar 422/V6.0*.

En la Tabla II-2 se recogen las distintas especies químicas típicas detectadas en los experimentos realizados en esta memoria, así como los fragmentos generados por cada una de ellas.

**Tabla II-2.- Fragmentos  $m/q$  generados por distintas sustancias gaseosas, con indicación de la intensidad relativa de cada fragmento referido al del pico más intenso (100)**<sup>(Lide y Milne, (1994))</sup>.

Gas	$m/q$ (uma)															
	2	4	12	13	14	15	16	17	18	28	29	30	32	44	45	46
$\text{H}_2$	100															
$\text{He}$		100														
$\text{N}_2$					7					100	1					
$\text{O}_2$							11						100			
$\text{NO}$					8	2	2					100				
$\text{NO}_2$					10		22					100				37
$\text{N}_2\text{O}$					13		5			11		31		100		
$\text{H}_2\text{O}$							1	23	100							
$\text{CO}_2$			6				9			11				100	1	
$\text{CO}$			5		1		1			100	1					
$\text{CH}_4$			2	8	16	86	100									
$\text{C}_2\text{H}_6$				2	5	7				100	21	33				
$\text{C}_3\text{H}_8$						11				59	100			27		
$\text{C}_3\text{H}_6$				3	6	8										

En todos los casos se ha empleado el *multiplicador de electrones* como detector, con un voltaje de 850 V, un tiempo de medida de 0,5 segundos y una velocidad de muestreo de 3 segundos.

En el caso de los métodos térmicos programados (véase epígrafe II.15), se ha utilizado directamente el valor de intensidad iónica registrado con el multiplicador de electrones, frente a la temperatura de trabajo. Puesto que dicha intensidad es muy sensible a pequeñas variaciones en la presión de la cámara del espectrómetro, no es posible hacer comparaciones semicuantitativas entre distintas experiencias. También se ha realizado en algunos casos el calibrado con un sólo punto de NO ( $m/q$  30),  $\text{O}_2$  ( $m/q$  32) y  $\text{CH}_4$  ( $m/q$  15). Para ello se introduce una muestra gaseosa del gas correspondiente y de concentración conocida para que sirva como punto de calibración. Para evitar la influencia de la presión, las señales se dividen por la señal correspondiente al gas diluyente (He).

### II.17. Espectroscopia de absorción en el Infrarrojo (FT-IR).

La espectroscopia infrarroja tiene una gran utilidad en el análisis cualitativo y cuantitativo, y especialmente para el estudio de especies adsorbidas en la superficie de los sólidos. Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en esas circunstancias, el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula, y causar así cambios en la amplitud de alguno de sus modos de vibración. Las transiciones entre niveles de energía vibracional, poseen normalmente diferencias energéticas entre los estados cuánticos correspondientes a la región del infrarrojo medio ( $4.000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ).

En este trabajo se ha utilizado un espectrofotómetro *Nicolet*, modelo 510 FT-IR<sup>{Günzler y Gremlinch, (2002)}</sup>, de un solo haz. Como fuente posee una resistencia de *Globar* (carburo de silicio), y un detector térmico *DTGS*. Este aparato trabaja en la zona del IR medio  $4.000\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ . La adquisición y control del equipo se realiza a través de la estación de trabajo 680 *DSP Spectral* de *Nicolet*, con el programa *SX-FTIR* de *Nicolet*.

Las medidas se han realizado con una celda de tratamiento *in situ* *Specac* (Ilustración II-14), dotada de ventanas de  $\text{ZnSe}$ , un sistema de calentamiento que puede establecer una temperatura desde ambiente hasta los  $500^\circ\text{C}$ , y rampas de entre  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  y  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , dos llaves de cierre que permiten mantener la muestra a presiones entre  $10^{-4}$  y  $1\text{ bar}$ . Las mezclas de gases se efectuaron con 4 controladores de flujo másico (*Bronkhorst HiTec*, de 250, 10, 5 y  $5\text{ mL}/\text{min}$ ).

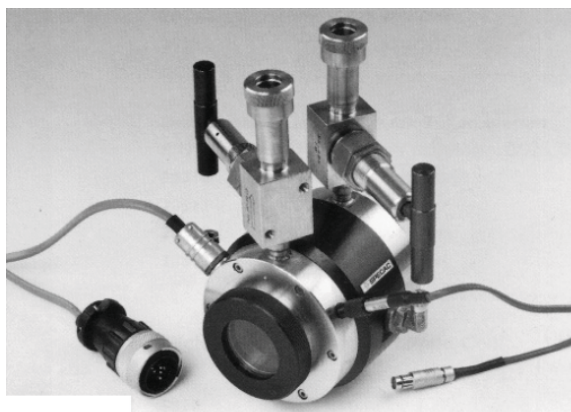


Ilustración II-14.- Celda de infrarrojo *Specac*.

Las muestras se han preparado en forma de pastillas autosoportadas de  $13\text{ mm}$  de diámetro y de  $\approx 0,1\text{ cm}$  de espesor, de los sistemas catalíticos  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , calcinadas *in situ* en una mezcla  $\text{O}_2/\text{Ar}$  al 20% con un flujo de  $100\text{ mL}/\text{min}$ , a  $500^\circ\text{C}$  y durante 20 minutos. En los experimentos realizados se han utilizado diversas mezclas gaseosas con (3%), y sin oxígeno del tipo  $\text{NO}/\text{Ar}$ , y  $\text{NO}/\text{HC}/\text{Ar}$ , donde HC es uno de los tres hidrocarburos utilizados en la presente memoria (metano, propano y propeno) y con una concentración de  $2.000\text{ ppm}$  de NO y  $2.500\text{ ppm}$  de hidrocarburo. Los tratamientos se han realizado en un flujo de  $100\text{ mL}/\text{min}$  de la mezcla correspondiente, y las medidas IR se han efectuado a temperatura ambiente. Todos los tratamientos se realizan durante 20 minutos y con una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . En

una experiencia típica se realiza en primer lugar el tratamiento de la muestra con la mezcla gaseosa y la temperatura elegida, tras lo cual se estudia la estabilidad térmica de las especies adsorbidas por calentamiento en Ar con un flujo de 100 mL/min a 200, 350 y 500°C. Los espectros se han obtenido en el intervalo 4.000-400 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

## II.18. Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS).

En la *espectroscopia de absorción de rayos X (XAS)*, se registra la interacción de radiación X con la materia a través de su absorción en función de la energía de la misma. En el espectro XAS se distinguen dos regiones denominadas EXAFS y XANES. La zona del espectro próxima al borde de absorción ( $\approx 50$  eV)<sup>{Bianconi, (1980)}</sup>, se denomina región XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*), y refleja las transiciones a niveles electrónicos localizados del propio átomo absorbente, así como los procesos de dispersión electrónica múltiple debido a la baja energía cinética de los electrones excitados (0-50 eV), junto con otros fenómenos físicos complejos<sup>{Koningsberger, y Prins (1988); Lytle y col., (1979)}</sup>, lo que hace que su análisis sea complicado y que incluso actualmente no se disponga de un adecuado soporte teórico del fenómeno. A pesar de ello, de su estudio puede obtenerse información acerca de la estructura electrónica, en particular el *número de oxidación* y la *simetría del centro absorbente*, así como de la *geometría de su entorno*.

La región EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), del espectro de absorción, se extiende desde unos 50 eV hasta los 1.000 eV por encima del umbral de absorción de rayos X, región en la que se observan modulaciones en el coeficiente de absorción  $\mu$ , debidas a la existencia de fenómenos de dispersión electrónica originados por los electrones de los átomos vecinos al excitado. El análisis cuantitativo de estas modulaciones permite elucidar el entorno local del átomo absorbente obteniéndose el *número de átomos vecinos* a cada *distancia* junto con el correspondiente *término de desorden*, también denominado *factor de Debye-Waller*.

Existe gran cantidad de bibliografía sobre el fenómeno EXAFS y su tratamiento matemático<sup>{Stern y col., (1975); Lee y Beni, (1977); Sayers y Bunker, (1988); Caballero, (1991)}</sup>, donde pueden encontrarse las características de esta espectroscopia. Según la teoría aceptada para la interpretación del fenómeno EXAFS<sup>{Stern y col., (1975); Lee y Beni, (1977)}</sup>, basada en suponer exclusivamente procesos monoeléctricos monodispersivos de corto alcance, la parte oscilatoria del coeficiente de absorción  $\chi(E)$ , normalizada en su intensidad respecto a la absorción base sin oscilaciones que correspondería a un átomo aislado  $\mu_0$ , puede expresarse en función de parámetros estructurales locales. Para ello, y por razones de simplicidad se expresa la energía del fotón en función del vector de onda  $k$ , ( $k=[2m\hbar^{-2}(E-E_0)]^{1/2}$ ). Las oscilaciones EXAFS normalizadas  $\chi(k)$ , varían frente a  $k$  conforme a lo que se denomina *expresión general del fenómeno EXAFS* (ecuación II-20).

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} = \sum_j A_j(k) \sin(2kR_j + \varphi_j(k)) \quad \text{ec. [II-20]}$$

$\chi(k)$  es una sumatoria de funciones senoidales, extendido a las  $N$  capas de coordinación que rodean al átomo central, moduladas cada una de ellas por una función de amplitud  $A_j(k)$ . En el argumento de la función seno se incluyen la distancia interatómica,  $R_j$ , entre el átomo absorbente y la capa de coordinación



$j$ , y una función de desplazamiento de fase  $\varphi_j(k)$  entre la onda inicial y la retro-dispersada por la referida capa. El valor de la función de amplitud  $A_j(k)$  viene dado por la ecuación II-21, donde aparecen parametrizados los diferentes factores que influyen en la modulación del coeficiente de absorción.

$$A_j(k) = \frac{N_j}{kR_j^2} F_j(k) S_0^2(k) \exp(-2k^2\sigma_j^2) \exp\left(\frac{-2R_j}{\mu_j(k)}\right) \quad \text{ec. [II-21]}$$

donde  $N_j$  representa el número de átomos que componen la capa de coordinación,  $R_j$  la distancia al átomo absorbente,  $F_j(k)$  la *amplitud de retrodispersión*,  $S_0^2(k)$  el *factor de reducción de amplitud*, que considera los efectos de relajación en el átomo absorbente y de excitaciones multielectrónicas. Incluye igualmente dos términos exponenciales que dan cuenta del desorden atómico,  $\exp(-2k^2\sigma_j^2)$ , donde  $\sigma_j$  es el *factor de Debye-Waller*, y las pérdidas inelásticas en el proceso de dispersión  $\exp(-2R_j/\mu_j(k))$ , donde  $\mu_j$  representa el recorrido libre medio del fotoelectrón.

La obtención de los parámetros de interés se realiza mediante un ajuste no lineal por mínimos cuadrados de las oscilaciones experimentales con la expresión general del fenómeno EXAFS (ecuación II-20).

El registro de los espectros XAS de la presente memoria, se realizó en el “*European Synchrotron Radiation Facility*” (ESRF) (Ilustración II-15), situado en *Grenoble*, Francia. El anillo de almacenamiento trabaja con electrones con una energía de 6 GeV y con una corriente promedio de 165 mA.



Ilustración II-15.- Vista aérea del “*European Synchrotron Radiation Facility*” (ESRF).

Las medidas se realizaron en la línea de luz “*Bending Magnet 29*” *BM29*, (4,5 a 74 keV). Un esquema de la óptica de la línea se muestra en la Ilustración II-16. Los espectros presentados en esta memoria se han registrado con un monocromador formado por un doble cristal de silicio Si(311), con un espaciado  $d = 1,6374 \text{ \AA}$ , de *Kohzu-Seiki Corporation, Japan*. El haz utilizado se ha calibrado con unas dimensiones de  $8 \times 1 \text{ mm}$ .

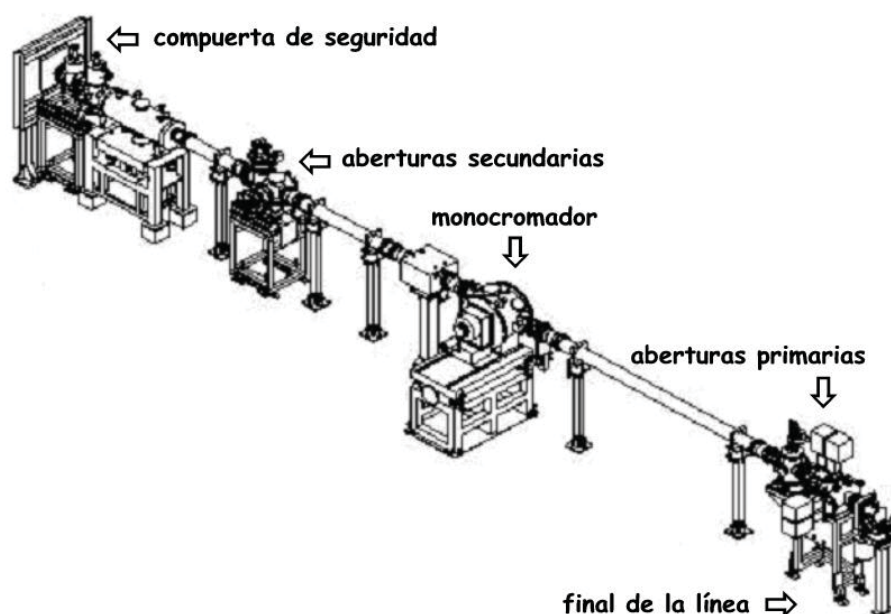


Ilustración II-16.- Componentes ópticos de la línea de radiación BM29.

Mediante la espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) se abordó el estudio del entorno atómico del cobre en las muestras en polvo  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , así como la influencia de distintos tratamientos sobre dicho entorno. Con tal fin, se ha registrado en el *modo de transmisión*, el umbral, o borde de absorción K del cobre en el intervalo de energía de fotón comprendido entre 8.800 a 10.000 eV.

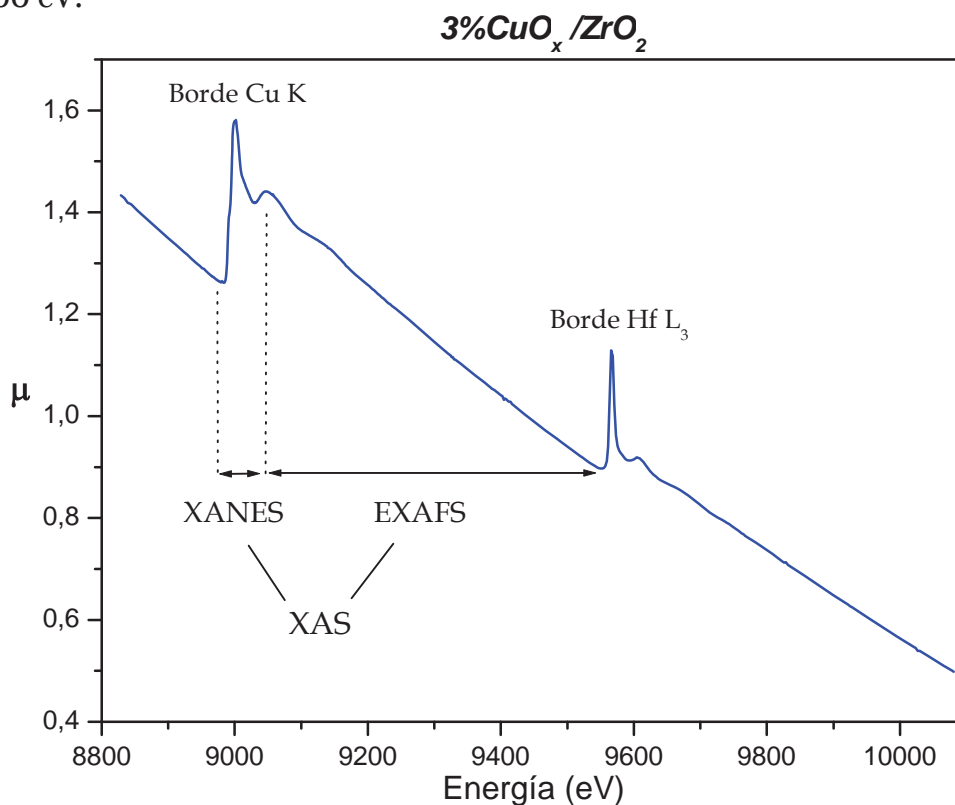


Figura II-7.- Espectro de absorción de rayos X entre 8.800 y 10.000 eV, correspondiente a la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , donde pueden observarse los bordes de absorción Cu K y Hf  $L_3$ .

En la Figura II-7 se puede observar un espectro de absorción de rayos X típico del sistema catalítico  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , donde se aprecia el borde de absorción K del cobre a  $\approx 8.990$  eV, y otro borde de absorción a  $\approx 9.563$  eV, debido a la presencia de  $\text{HfO}_2$  (umbral  $L_3$  del Hf), como impureza ( $<0,001\%$ ), en el soporte de óxido de circonio. Este contaminante, observado previamente en la literatura<sup>{Okamoto y col., (1997); Okamoto y col., (1998)}</sup>, limita severamente el intervalo de energía disponible para el estudio de las oscilaciones EXAFS del umbral K del cobre.

Las muestras estudiadas se prepararon en forma de pastillas autosoportadas de 13 mm de diámetro, cuya masa (1,88-3,83 mg/cm<sup>2</sup>) se optimizó para obtener un salto de absorción igual a la unidad. Como compuestos de referencia se utilizaron óxido cúprico y cobre metálico.

Los experimentos térmicos con atmósfera controlada, se realizaron en la celda de tratamiento *Specac* (véase página 92), equipada en este caso con ventanas de *Kapton*, utilizando una pastilla autosoportada de 3% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  sometida a distintas temperaturas en un flujo de gases controlado. La muestra fue calcinada *in situ* con una mezcla al 3% de  $\text{O}_2/\text{He}$  a 300°C durante 30 minutos. Los flujos de tratamiento han sido en todos los casos de 100 mL/min y la composición de la mezcla ha sido fijada en 1.000 ppm de NO, 2.500 ppm de hidrocarburo ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  o  $\text{C}_3\text{H}_6$ ) y 3% de oxígeno, utilizando como gas de dilución He. Los distintos tratamientos podían contener uno o más gases en las condiciones de flujo y concentración ya indicadas. En todos los casos se ha utilizado una rampa de calentamiento de 10°C/min y la duración de los tratamientos a la temperatura elegida ha sido de 30 minutos. El registro de los espectros XAS se ha efectuado a temperatura ambiente y presión atmosférica.

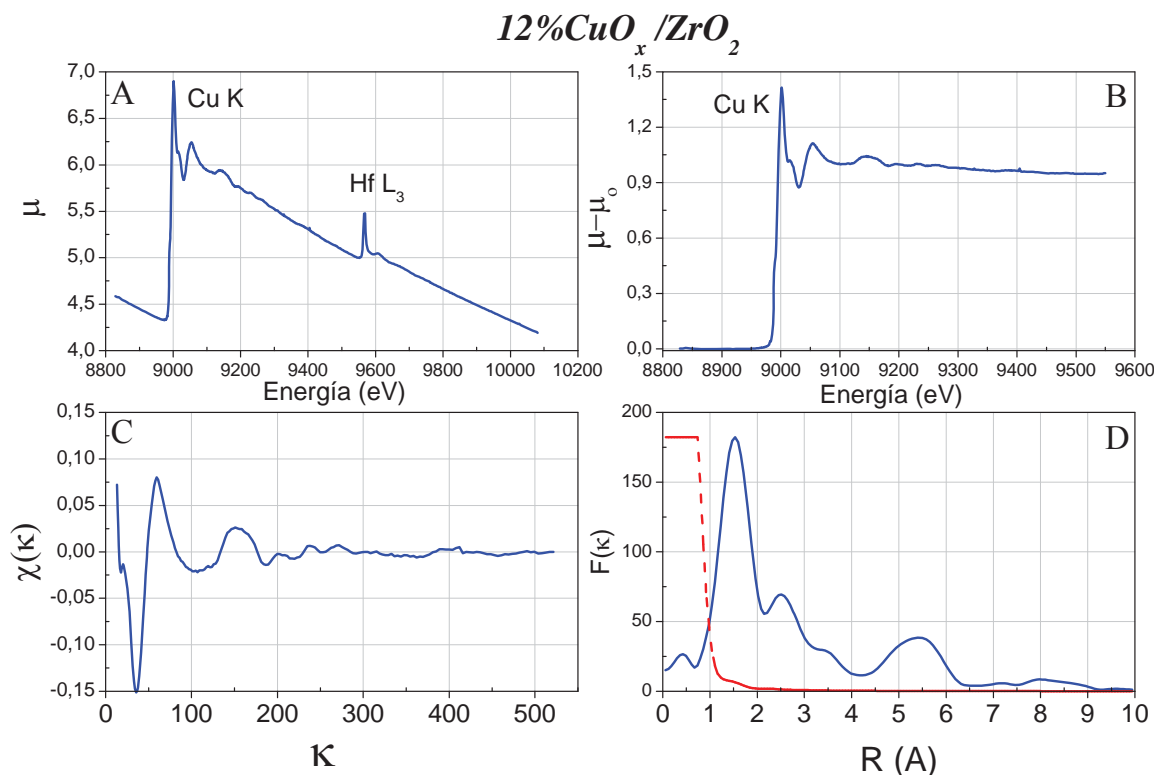


Figura II-8.- Tratamiento de los espectros XAS, A) espectro XAS original, B) sustracción de la línea base y normalización de las oscilaciones, C) extracción de las oscilaciones, y D) transformadas de Fourier para los datos y la línea base (línea discontinua).



La substracción de las oscilaciones EXAFS del espectro XAS, así como el análisis de las mismas, se ha realizado con el programa informático para PC desarrollado para el sistema operativo MS-DOS, por Bonin y colaboradores<sup>{Bonin y col., (1989)}</sup>. En la Figura II-8 se representa a título de ejemplo las distintas fases asociadas al análisis de estos espectros, desde el espectro XAS original (gráfica A), que incluye los umbrales de absorción del Hf L<sub>3</sub> presente como impureza, y del Cu K, substracción de la línea base y normalización del espectro (gráfica B), la oscilación EXAFS (gráfica C), una vez extraída del espectro original, y la pseudofunción de distribución radial (gráfica D), obtenida por *transformada de Fourier* de esta oscilación. Todos los espectros han sido calibrados con la señal K del Cu<sup>0</sup> (8.979 eV).

El análisis cuantitativo se realizó en todos los casos utilizando las funciones amplitud de retrodispersión y de desplazamiento de fase obtenidas con la versión 6.02 del programa FEFF<sup>{Rehr y col., (1991); Mustre de Leon, y col., (1991); Stern y col., (1995)}</sup>.

Los espectros XANES se han analizado cualitativamente, estudiándose la estructura de las oscilaciones, características de cada tipo de compuesto, utilizándolas como huella dactilar del entorno en que se encuentra el átomo. Los espectros XANES y en particular su primera derivada, se han utilizado para caracterizar las especies Cu soportadas en ZrO<sub>2</sub><sup>{Huang y col., (2003); Okamoto y col., (1998); Okamoto y col., (1997)}</sup>. Esta región espectral también ha sido estudiada mediante la técnica de *Análisis de Factores*, como se explica en el epígrafe siguiente. Puntualmente se han utilizado los resultados obtenidos por análisis de factores para corregir los números de coordinación obtenidos en el análisis EXAFS (*números de coordinación corregidos*). En óxidos se acepta que el número de coordinación de las fases dispersas es el mismo que el de las fases másicas. Como el CuO másico tiene un N.C. de 4, un ajuste que arrojarase el valor de 1, indicaría que únicamente hay un 25% de CuO. Sin embargo en las fases metálicas el número de coordinación depende tanto del porcentaje de metal como del tamaño de partícula. De este modo para el cobre metálico, cuyo número de coordinación es 12, si existiese sólo un 50% de esta especie, el análisis EXAFS arrojaría un valor de 6. La corrección del número de coordinación consiste en estimar el valor real (12), a partir del obtenido en el análisis EXAFS y con el porcentaje de la especie metálica obtenida por análisis de factores.

### II.19. Análisis de Factores.

Como alternativa al análisis cuantitativo de las oscilaciones EXAFS, se ha realizado un estudio por *Análisis de Factores*<sup>{Holgado y col., (2000)}</sup>, de los espectros XANES (1ª derivada), del sistema catalítico CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, que ha permitido obtener las formas espectrales o *Factores*, correspondientes a los distintos *estados de oxidación del cobre* presente y *sus proporciones relativas* tras varios tratamientos. En dicho análisis, se parte de un conjunto de datos  $y_1, y_2, \dots, y_n$ , cada uno de ellos,  $y_i$ , expresado como una suma de términos, donde cada término viene determinado por el producto entre un *factor*  $f_i^l$  y un *peso o proporción relativa*  $c_i$ , para  $i=1,2,\dots,f$ ; o sea:

$$y_i = \sum_{l=1}^f f_i^l c_l \quad \text{ec. [II-22]}$$

Este conjunto de datos se ordena formando una matriz  $D$ , de modo que todo el conjunto puede expresarse como un producto matricial entre una matriz correspondiente a los factores y otra a los pesos relativos:

$$[D] = [F][C] \quad \text{ec. [II-23]}$$

El objetivo del *Análisis de Factores* consiste precisamente en descomponer la matriz de datos en el producto de las matrices de factores y pesos, con la condición fundamental de que las dos nuevas matrices representen magnitudes o propiedades físicas que simplifiquen el conjunto de datos original. Esto supone un conocimiento o suposición previa del sistema químico en estudio.

En un caso como el que nos ocupa, donde el conjunto de datos consiste en una serie de  $m$  espectros  $e^j$ , todos ellos con los mismos valores de abscisa y con  $n$  puntos, la matriz  $D$  se construye disponiendo los valores de ordenada en columnas de forma que finalmente dicha matriz está constituida por  $n$  filas y  $m$  columnas.

$$e^j = \{(x_l, y_l^j) : l = 1, 2, \dots, n\}, j = 1, 2, \dots, m. \quad D = \begin{bmatrix} y_1^1 & y_1^2 & \cdots & y_1^m \\ y_2^1 & y_2^2 & \cdots & y_2^m \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_n^1 & y_n^2 & \cdots & y_n^m \end{bmatrix} \quad \text{ec. [II-24]}$$

Tras el análisis, la matriz  $F$  sería de dimensiones  $n \times f$ , siendo  $f$  el número de factores, que debieran corresponderse con el número de especies presentes en el sistema. Finalmente la matriz  $C$  de  $f \times m$  contendría la concentración relativa de cada una de estas especies.

$$[D]_{n \times m} = [F]_{n \times f} [C]_{f \times m}$$

$$\begin{bmatrix} y_1^1 & y_1^2 & \cdots & y_1^m \\ y_2^1 & y_2^2 & \cdots & y_2^m \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_n^1 & y_n^2 & \cdots & y_n^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1^1 & f_1^2 & \cdots & f_1^f \\ f_2^1 & f_2^2 & \cdots & f_2^f \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_n^1 & f_n^2 & \cdots & f_n^f \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^1 & c_1^2 & \cdots & c_1^m \\ c_2^1 & c_2^2 & \cdots & c_2^m \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_f^1 & c_f^2 & \cdots & c_f^m \end{bmatrix} \quad \text{ec. [II-25]}$$

donde la forma espectral correspondiente al factor  $i$ , viene dada por:

$$Factor_i = \{(x_l, f_i^l) : l = 1, 2, \dots, n\} \quad \text{ec. [II-26]}$$

y cada factor representaría un espectro de la forma pura de la especie asociada. Por otro lado la proporción o peso del componente o factor  $i$  vendrá dado por  $c_i$

El proceso se ha realizado con el programa *Factoral* desarrollado para el entorno MS-DOS y escrito en C++ {Holgado y Álvarez, (1999)}, en el intervalo 8.970 a 8.988 eV. El límite superior de este intervalo no se ha aumentado para evitar las posibles interferencias provenientes de oscilaciones EXAFS que comienzan a cobrar importancia a esos valores de energía de absorción.



# SECCIÓN III

## RESULTADOS

- III. Caracterización Fisicoquímica de los Sistemas  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$
- IV. Actividad Catalítica de los Sistemas  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en los Procesos de Eliminación de Óxidos de Nitrógeno
- V. Estudio de los Procesos de Adsorción de NO, Oxígeno e Hidrocarburos en los Sistemas  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$
- VI. Estudio por XPS y XAS del Estado Fisicoquímico del Cobre en Catalizadores  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en Condiciones de Reacción



## Capítulo III. Caracterización fisicoquímica de los sistemas $\text{ZrO}_2$ y $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

### III.1. Introducción.

Tal y como se ha descrito previamente, el óxido de circonio empleado como soporte de los catalizadores  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , ha sido preparado por *hidrólisis forzada* de una disolución de cloruro de circonilo en medio acuoso, y su caracterización se ha llevado a cabo con un conjunto amplio de técnicas. Así, en primer lugar, se ha estudiado su estabilidad térmica atendiendo a la superficie específica y estructura cristalina, para lo que se han empleado las técnicas de *termogravimetría*, *análisis térmico diferencial*, *fisisorción de nitrógeno* y *difracción de rayos X*. El objetivo de este estudio ha sido establecer la temperatura de calcinación mínima que permitiera estabilizar física y químicamente el precipitado, y dotarlo de una alta superficie específica, que facilitara la dispersión y anclaje de la fase soportada. Posteriormente se ha llevado a cabo la caracterización de la morfología y composición del óxido así estabilizado, mediante las técnicas de *microscopía electrónica de barrido y de transmisión*, *microanálisis químico por energías dispersivas de rayos X (EDX)*, y *espectroscopia de fotocorrelación*, y por último se ha caracterizado su superficie con la *medida de punto isoeléctrico*, y mediante *espectroscopia de fotoelectrones e infrarroja*.

Las muestras  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , preparadas por *precipitación homogénea y humectación incipiente*, se han caracterizado con las mismas técnicas disponibles para el  $\text{ZrO}_2$ , empleándose además la *quimisorción de CO*, *espectroscopia de absorción de rayos X* y la *reducción térmica programada*, para estudiar la fase de óxido de cobre soportada.

Por último, este capítulo se cierra con la caracterización de las muestras de  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  depositado sobre placas de acero inoxidable, mediante *microscopías óptica y electrónica de barrido*, y *espectroscopia de fotoelectrones*.

### III.2. Caracterización del óxido de circonio.

#### III.2.1. Estabilización microestructural del $\text{ZrO}_2$ .

Para su empleo como soporte de un catalizador heterogéneo, un material sólido debe presentar, entre otras propiedades, una alta superficie específica que debe ser estable en las condiciones de reacción. Por ello, se ha realizado el estudio de la evolución microestructural del precipitado de óxido de circonio obtenido frente a la temperatura de calcinación, mediante *análisis termogravimétrico*, *fisisorción de nitrógeno* y *difracción de rayos X*. Asimismo, una vez determinada la temperatura óptima de tratamiento, la caracterización microestructural del material así tratado se ha completado mediante *microscopías electrónicas (SEM y TEM)* y *espectroscopia de fotocorrelación*.

El *análisis termogravimétrico* de este material se presenta en la Figura III-1, donde se recoge la curva integral de variación de masa (TG), la derivada del termograma (TGD), y el análisis térmico diferencial (ATD).

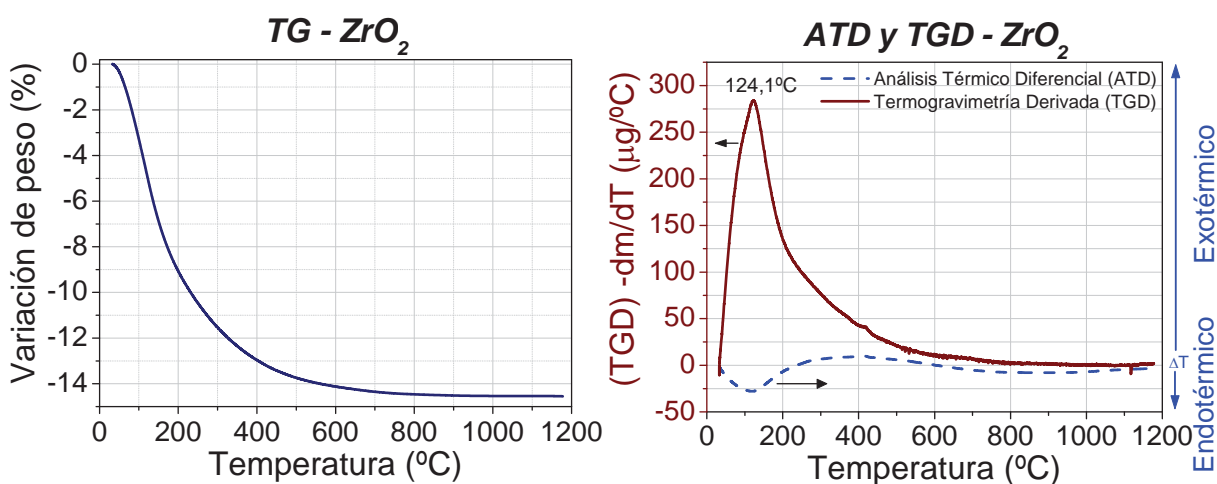


Figura III-1.- Termograma TG (izquierda), y termogramas diferenciales ATD y TGD (derecha), correspondientes al  $\text{ZrO}_2$  secado a  $120^\circ\text{C}$  durante 12 horas.

Como puede observarse, el precipitado seco de  $\text{ZrO}_2$  preparado pierde un 14,6% de la masa inicial al ser calentado hasta los  $1.200^\circ\text{C}$ , con el 90% de dicha pérdida a temperaturas inferiores a  $450^\circ\text{C}$ . En el TGD, se aprecia un pico principal ancho, cuyo máximo está localizado a  $124^\circ\text{C}$ , indicando la curva de ATD, que el proceso asociado a la pérdida de masa es de tipo endotérmico. Este proceso puede atribuirse en primera instancia a la pérdida de agua adsorbida en la superficie y ocluida en los poros. Junto a esto, puede producirse la eliminación simultánea de grupos hidroxilo por condensación, generando agua y dejando en la superficie iones  $\text{O}^{2-}$  {Kung, (1989), Capítulo 6}, y de algunas otras especies adsorbidas en la superficie, como carbonatos (véase página 109).

Con el fin de determinar la estabilidad térmica de la superficie del precipitado de  $\text{ZrO}_2$  obtenido, se han llevado a cabo *isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno* tras tratamientos sucesivos de la misma muestra a las siguientes temperaturas de calcinación en aire: 150, 300, 400, 450, 500 y  $600^\circ\text{C}$ , durante 3 horas cada uno. Las isotermas de adsorción obtenidas, se presentan en la Figura III-2.



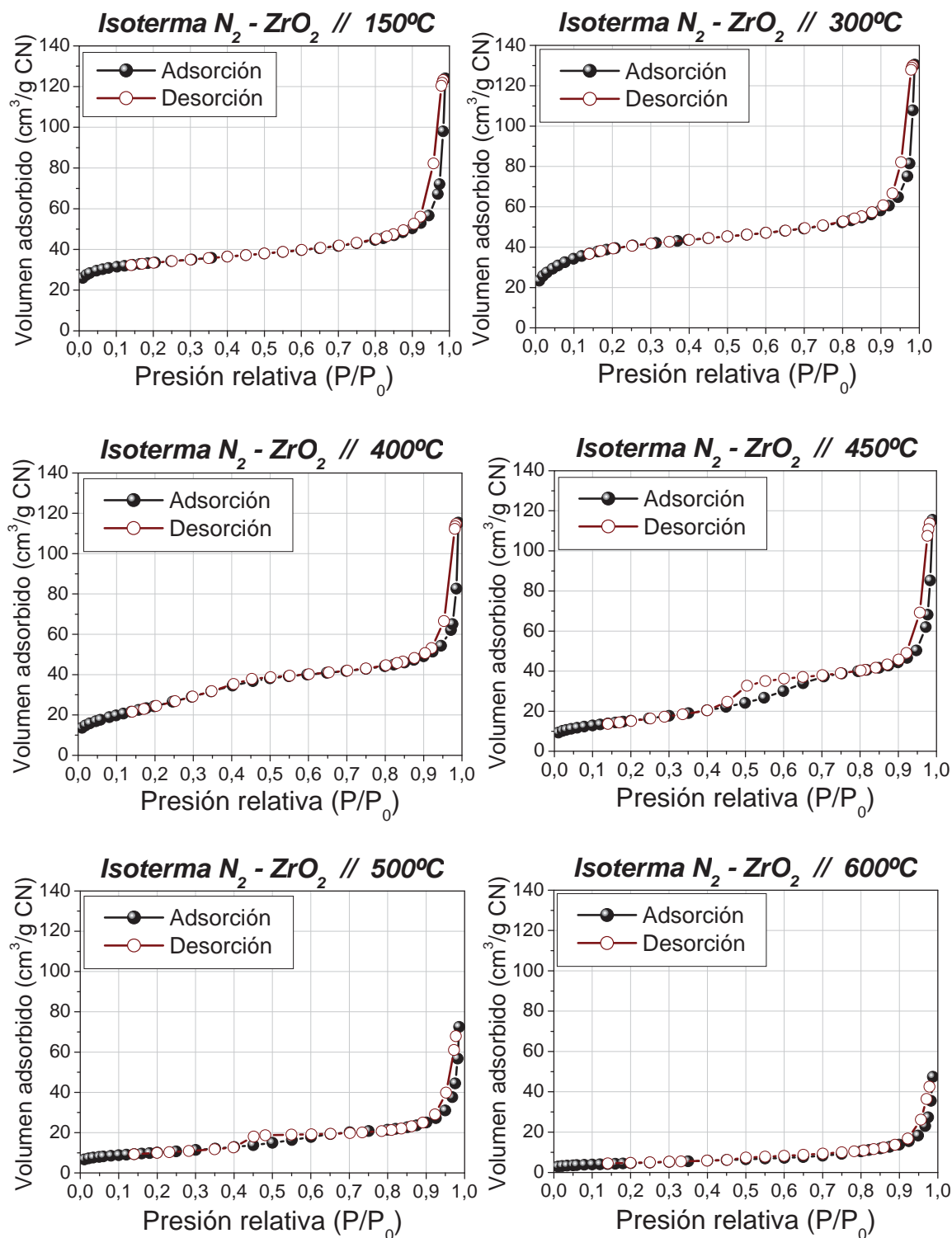


Figura III-2.- Isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ , del óxido de circonio calcinado en aire a las temperaturas indicadas, en tratamientos sucesivos de 3 horas. Volúmenes en condiciones normales.

Todas estas isothermas parecen corresponder al *tipo IV*, según la clasificación de Brunauer<sup>[IUPAC, (1985)]</sup>. Como puede verse, cuando la temperatura de calcinación es inferior a  $400^\circ\text{C}$ , las isothermas de adsorción y desorción son coincidentes para presiones relativas  $P/P_0 < 0,85$ , apareciendo histéresis de *tipo H1* (donde las dos ramas del ciclo son casi verticales y paralelas), para  $P/P_0 > 0,85$  (zona de adsorción de multicapas), indicativo de condensación capilar en

mesoporos (poros entre 2 y 50 nm)<sup>{IUPAC, (1985)}</sup>, o incluso en poros con forma de botella<sup>{Thomas y Thomas, (1997)}</sup>. Para temperaturas de calcinación superiores a 400°C, se desarrolla un segundo ciclo de histéresis del tipo *H2*, más importante en la muestra calcinada a 450°C, a valores intermedios de presión relativa. Este ciclo tiende a desaparecer a temperaturas mayores, siendo apenas observable en la muestra calcinada a 600°C. Más adelante, en el epígrafe III.5, se discute brevemente la posible naturaleza de este tipo de poros.

El análisis de las isotermas de acuerdo con el modelo BET<sup>{Brunnauer y col., (1938)}</sup>, aplicable en el intervalo  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,3$ ; permite la obtención de la superficie específica BET y la constante adimensional *C*, relacionada con la fuerza de la interacción adsorbato-superficie (véase Capítulo II). Los datos obtenidos de esta forma se recogen en la Tabla III-1. La aplicación de este modelo a estas isotermas viene avalada por los elevados valores obtenidos para los coeficientes de regresión ( $r > 0,9995$ ), y para la constante *C* ( $C > 20$ ).

Tabla III-1.- Superficie BET, parámetro “*C*” y diámetro medio de las partículas ( $\langle d \rangle$ ), para el óxido de circonio sometido a las temperaturas de calcinación indicadas.

ZrO <sub>2</sub> <i>T calcinación</i> (°C)	Superficie BET			$\langle d \rangle$ (nm)
	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	<i>r</i>	<i>C</i>	
<b>150</b>	114,3	0,9995	139,9	9,21
<b>300</b>	104,0	0,9997	173,0	10,12
<b>400</b>	90,2	0,9998	58,2	11,67
<b>450</b>	55,2	0,99996	97,1	19,07
<b>500</b>	34,8	0,99991	190,2	30,25
<b>600</b>	13,8	0,9998	144,7	76,28

En dicha tabla también se incluye el tamaño medio de las partículas  $\langle d \rangle$ , supuestas sin rugosidad ni porosidad, y deducido a partir de la superficie específica por medio de la expresión\*:

$$\langle d \rangle (nm) = \left( \frac{6}{\rho S} \right) \cdot 10^9 \quad \text{ec. [III-1]}$$

siendo  $\rho$  la densidad en g/m<sup>3</sup> (5,7 g/cm<sup>3</sup> para el ZrO<sub>2</sub> monoclinico<sup>{Lide y Frederikse, (1998)}</sup>), y *S* la superficie específica en m<sup>2</sup>/g. Como puede observarse, y de acuerdo con la disminución en el valor de la superficie específica medida, el diámetro medio aumenta a medida que se incrementa la temperatura de calcinación.

En la Figura III-3, se representa la evolución de la superficie BET ( $S_{BET}$ ), tras los tratamientos de calcinación indicados (de 3 horas cada uno), así como la evolución de  $S_{BET}$  frente a tiempos de calcinación a 450°C de hasta 100 horas. Como puede apreciarse, la superficie específica experimenta una impor-

\* Suponiendo partículas esféricas de radio *r*, el volumen de una de ellas *i*, viene dado por  $V_i = 4/3 \pi r^3$  y su superficie por  $S_i = 4 \pi r^2$ . La superficie específica del material es igual a la relación entre la superficie de una partícula y su masa  $S = S_i/m_i$ . Puesto que  $m_i = \rho V_i$ , siendo  $\rho$  la densidad del material, quedaría la expresión  $S = (4 \pi r^2) / (\rho 4/3 \pi r^3)$ ; que simplificándola, expresándola en función del diámetro y despejando éste último queda como  $d = 6/\rho S$ . La constante  $10^9$  se añade con el fin de que el diámetro se obtenga en nanómetros (nm). Puede demostrarse que esta expresión es válida tanto para el caso de partículas esféricas tal y como se ha visto, como para partículas cúbicas, o poliédricas.

tante disminución, hasta alcanzar valores en torno a  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  para temperaturas de calcinación de  $600^\circ\text{C}$ .

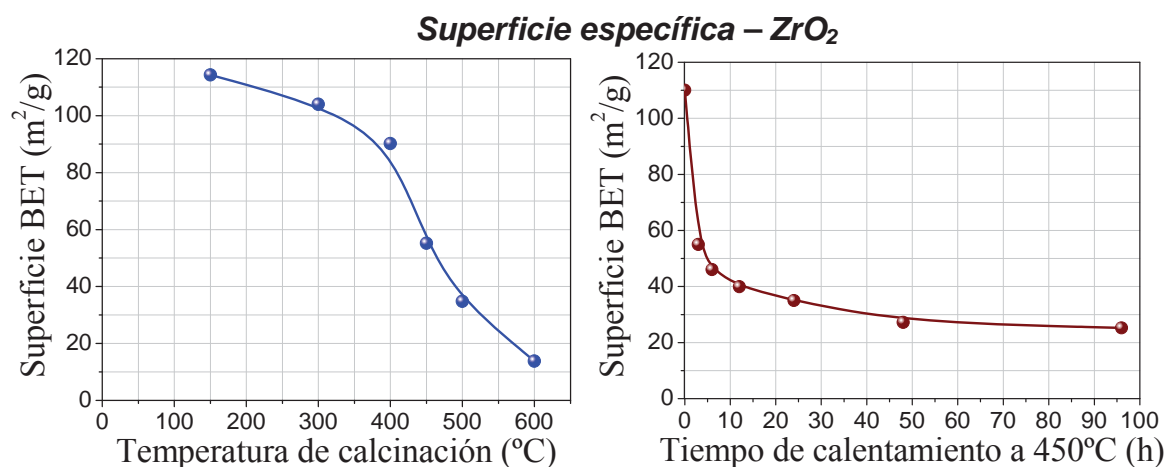


Figura III-3.- Superficie BET del  $\text{ZrO}_2$ , en función de la temperatura de calcinación (izquierda) y evolución temporal de la superficie a  $450^\circ\text{C}$  (derecha).

La estructura cristalina de este óxido de circonio en función de la temperatura de calcinación, se ha estudiado mediante difracción de rayos X. En la Figura III-4 se presentan los *difractogramas de rayos X*, tras ser calcinado a  $120$ ,  $450$  y  $1.200^\circ\text{C}$ , en tratamientos sucesivos sobre la misma muestra.

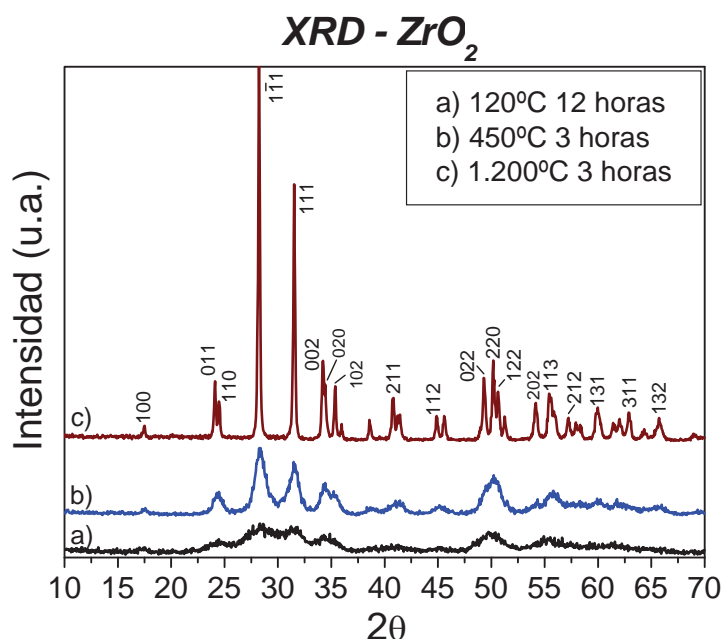
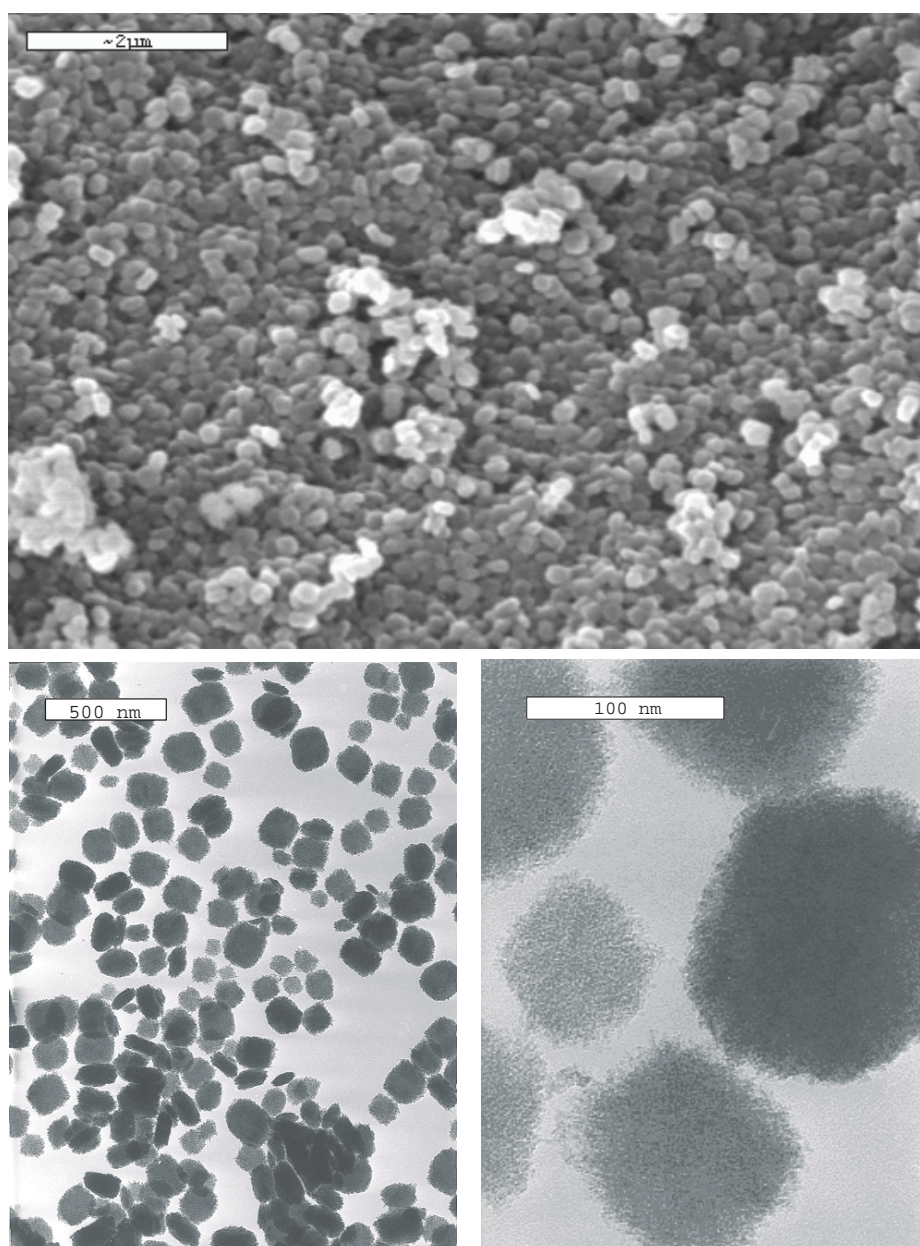


Figura III-4.- Difractogramas de Rayos X del óxido de circonio tras los tratamientos de calcinación de tres horas de duración a las temperaturas, a)  $120^\circ\text{C}$ , b)  $450^\circ\text{C}$ , c)  $1.200^\circ\text{C}$ .

Como puede verse, la muestra tratada a  $120^\circ\text{C}$  presenta picos de difracción muy anchos y poco definidos, que revelan un  $\text{ZrO}_2$  poco cristalizado, con espaciados propios de la fase monoclinica. La calcinación hasta  $450^\circ\text{C}$  durante 3 horas, produce un aumento de la cristalinidad, de acuerdo con el estrechamiento de las señales de difracción. A partir de la anchura a la altura media del

pico más intenso, correspondiente a la difracción  $(1\bar{1}1)$ , se ha estimado mediante la *ecuación de Scherrer* (véase Capítulo II), un tamaño medio de dominio cristalino de  $8,5\text{ nm}$ , inferior al diámetro medio de las partículas de óxido de circonio, obtenido previamente por fisisorción para este mismo tratamiento de calcinación ( $19\text{ nm}$ , Tabla III-1). Por último, la calcinación a  $1.200^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas, da lugar a un diagrama característico de un material altamente cristalino (Figura III-4, difractograma c), con tamaños de cristal de  $10,5\text{ nm}$ , correspondiente a la fase monoclinica del  $\text{ZrO}_2$ .

A la vista de los resultados anteriores, y teniendo en cuenta el efecto de los tratamientos posteriores de activación (epígrafe III.3.1), el óxido de circonio utilizado en la presente memoria como soporte de los catalizadores  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , se ha calcinado a  $450^{\circ}\text{C}$  durante 3 días (72 horas), obteniéndose en estas condiciones valores de  $S_{\text{BET}}$  en torno a  $25\text{ m}^2/\text{g}$ .



**Ilustración III-1.-** Fotografía SEM (arriba), y TEM (abajo), del óxido de circonio calcinado a  $450^{\circ}\text{C}$ , durante 72 horas.



Este óxido de circonio estabilizado, está constituido por agregados de partículas esferoidales de  $\approx 210$ - $180$  nm de diámetro, de acuerdo con la imagen *SEM* presentada en la Ilustración III-1 (fotografía superior). Sin embargo, su examen mediante *TEM* (fotografías inferiores), muestra como este material es- ta constituido por una mezcla de partículas esferoidales de diámetros que osci- lan entre los 55 y 190 nm y en una menor proporción, por partículas alargadas de aproximadamente  $120 \times 45$  nm, las cuales de acuerdo con los datos del aná- lisis *EDX*, presentan idéntica composición química (Figura III-5). Las señales de cobre presentes en los espectros *EDX*, proceden de la rejilla y piezas inter- nas del microscopio.

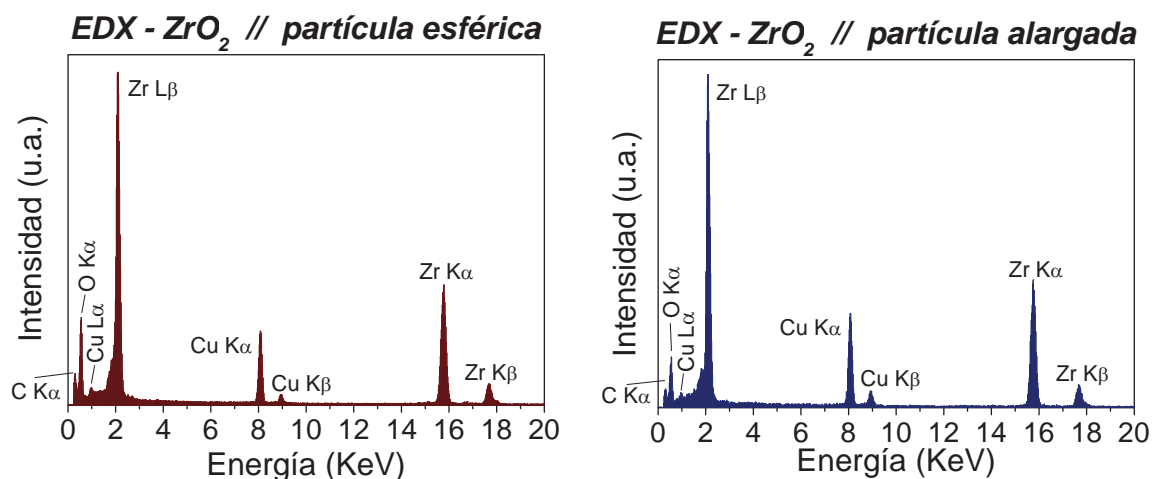


Figura III-5.- Espectros de energías dispersivas de Rayos X (EDX), correspondientes a una partí- cula esférica (izquierda), y alargada (derecha), de  $ZrO_2$  estabilizado a  $450^\circ C$  (72 horas).

La distribución de tamaños del óxido de circonio, obtenida a partir de la microfotografía *TEM* inferior izquierda (Ilustración III-1), mediante el pro- grama de análisis de imágenes *Global Lab Image 3.1*, se recoge en la Figura III-6 (izquierda).

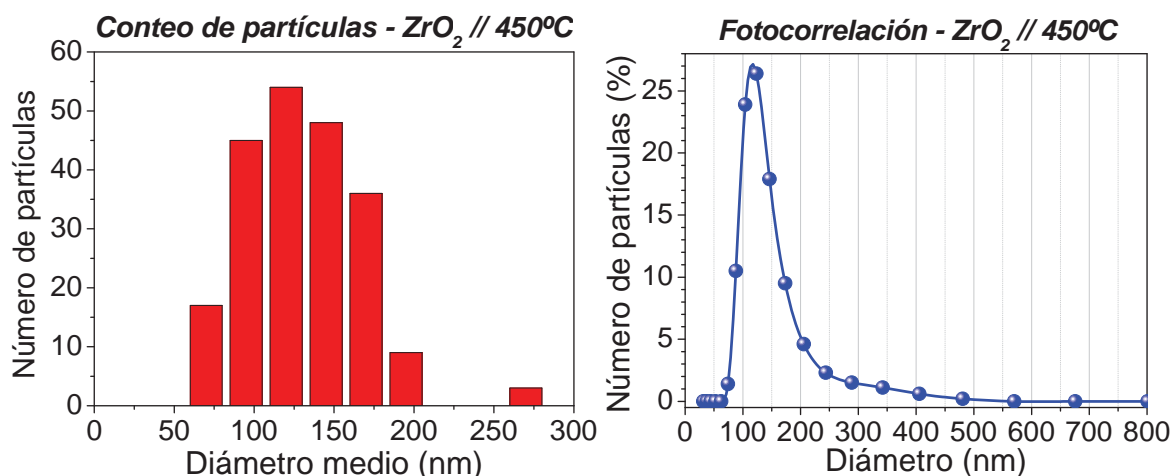


Figura III-6.- Distribución de tamaños de partícula del  $ZrO_2$  estabilizado a  $450^\circ C$  (72 horas), me- diante conteo de partículas en microfotografías *TEM* (izquierda), y mediante espectroscopia de fo- tocorrelación (derecha).

Como puede observarse, el histograma de distribución muestra valores comprendidos entre 75 y 200 nm, con un máximo en torno a 125 nm. Paralelamente se ha obtenido la curva de distribución de tamaños mediante *espectroscopia de fotocorrelación*, (Figura III-6, derecha), técnica que da cuenta de todas las partículas del material, donde como puede observarse, existe un único pico cuyo máximo se encuentra aproximadamente a 120 nm, resultado comparable con el obtenido a partir del análisis de la imagen TEM.

Las diferencias entre estos valores y los obtenidos previamente a partir de los datos de superficie específica  $S_{\text{BET}}$  (Tabla III-1), indican la existencia de una alta rugosidad superficial, que junto con la porosidad observada en las isothermas de adsorción de nitrógeno para esta muestra (muy similar a la presentada en la Figura III-2, centro derecha), hace que este material presente una superficie mayor que la que le correspondería por tamaño de partícula. Esta rugosidad y porosidad podría ser la causante de los contrastes granulados que se observan en la microfotografía TEM (Ilustración III-1, derecha).

### III.2.2. Caracterización de la superficie del $\text{ZrO}_2$ .

El óxido de circonio estabilizado mediante calcinación a 450°C (72 horas), se ha utilizado como soporte catalítico para los materiales preparados en la presente memoria. Para la caracterización de su superficie se han empleado las técnicas de medida del *punto isoelectrico*, *espectroscopia de fotoelectrones* y *espectroscopia de absorción infrarroja*, lo que ha permitido determinar la acidez y composición química de la superficie, así como las especies adsorbidas en la misma.

En la Figura III-7 se muestra el valor del *potencial Z* en función del pH de una suspensión acuosa de óxido de circonio a temperatura ambiente (25°C), donde puede observarse que el punto isoelectrico en estas condiciones, es muy próximo a 7, resultado que se encuentra de acuerdo con la bibliografía previa<sup>{Park, (1967); Kung, (1989)}</sup>.

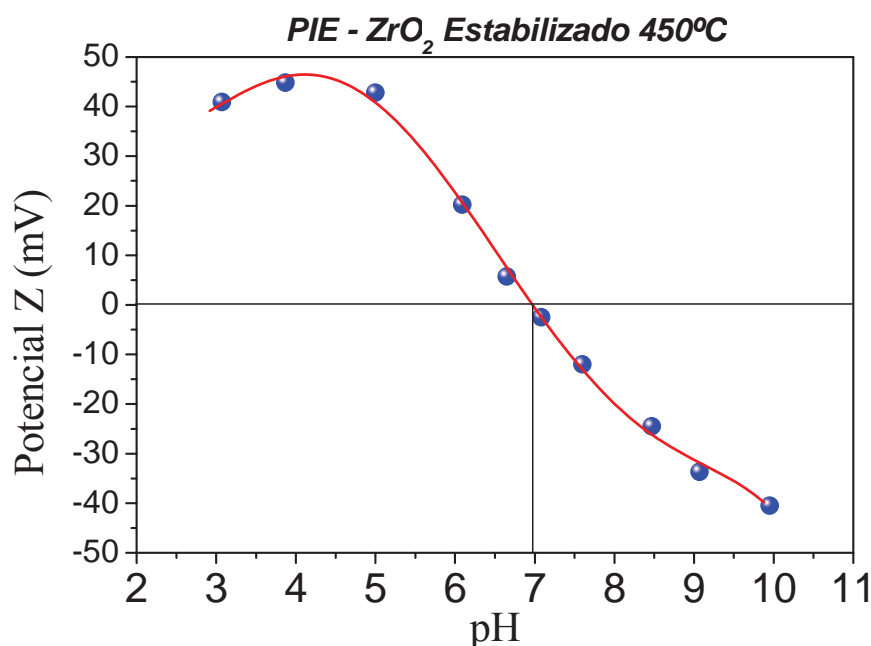


Figura III-7.- Potencial Z de las partículas de  $\text{ZrO}_2$  estabilizado, en función del pH a 25°C.



En la Figura III-8 se recoge el espectro general de XPS de ésta muestra de óxido de circonio estabilizada a  $450^\circ\text{C}$ . Como puede observarse, aparecen señales correspondientes a circonio y oxígeno fundamentalmente, y pequeñas trazas de hafnio, impureza presente en la sal de circonilo utilizada como precursor (véase Capítulo II), así como otras señales correspondientes a carbono y flúor, éstos dos últimos consecuencia de contaminación procedente de la propia cámara del espectrómetro de XPS. En ningún caso se ha observado señales de cloro, indicativo de su total eliminación mediante el proceso de diálisis utilizado (véase Capítulo II).

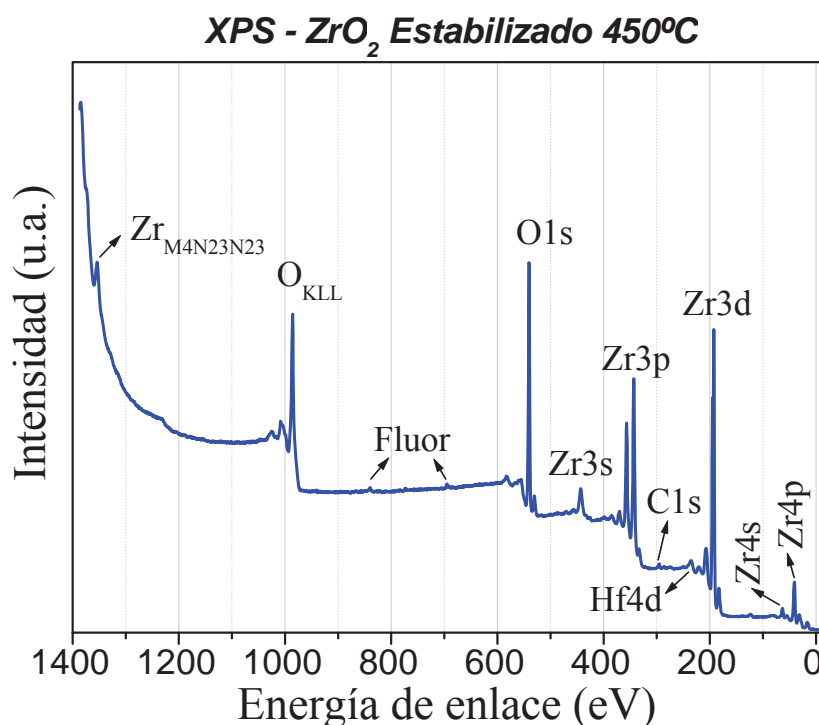


Figura III-8.- Espectro general de XPS del óxido de circonio calcinado a  $450^\circ\text{C}$  durante 72 horas.

Por último, en la Figura III-9, se presentan los espectros de *absorción infrarroja* obtenidos con una muestra de  $\text{ZrO}_2$  en forma de pastilla autosoportada, expuesta al aire y tras su recalcinación *in situ* a  $450^\circ\text{C}$  en flujo de 20%  $\text{O}_2/\text{Ar}$ . Como puede observarse, inicialmente presenta una banda ancha y muy intensa en el intervalo  $3.750\text{--}2.750\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de tensión de OH ( $\nu_{\text{OH}}$ ) {Pretsch y col., (1993)}, acompañada de la vibración de torsión del agua ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ) en torno a  $1.620\text{--}1.635\text{ cm}^{-1}$  {Nakamoto, (1997); Pretsch y col., (1993); Morterra y col., (1998)}, y un conjunto de bandas en la zona  $1.700\text{--}1.000\text{ cm}^{-1}$  que pueden ser adscritas tanto a especies carbonato adsorbidas {Morterra y col., (1998); Pretsch y col., (1993); Busca y Lorenzelli, (1982)}, como a especies carboxilato {Pretsch y col., (1993)}. No es posible detectar bandas por debajo de  $\approx 1.000\text{ cm}^{-1}$ , debido la existencia de una gran absorción correspondiente a las tensiones de red propias del óxido de circonio {Nakamoto, (1997)}. Finalmente, la banda a  $\sim 2.362\text{ cm}^{-1}$  es debida a la presencia de  $\text{CO}_2$  gaseoso, deficientemente compensado por la óptica del espectrómetro.

Tras la nueva calcinación *in situ*, se observa una reducción generalizada de las bandas de absorción relacionadas con especies carbonato, que aparecen en el intervalo  $1.700\text{--}1.000\text{ cm}^{-1}$  {Morterra y col., (1998); Pretsch y col., (1993); Busca y Lorenzelli,

(1982)}, mientras que el agua fisisorbida y los grupos  $-\text{OH}$ , han sido eliminados completamente, persistiendo únicamente bandas poco intensas correspondientes a especies carbonato, obteniéndose espectros infrarrojos similares a los existentes en la bibliografía para el óxido de circonio {Morterra y col., (1998); Okamoto y Gotoh, (1997); Bensitel y col., (1987); Jacob y col., (1993)}.

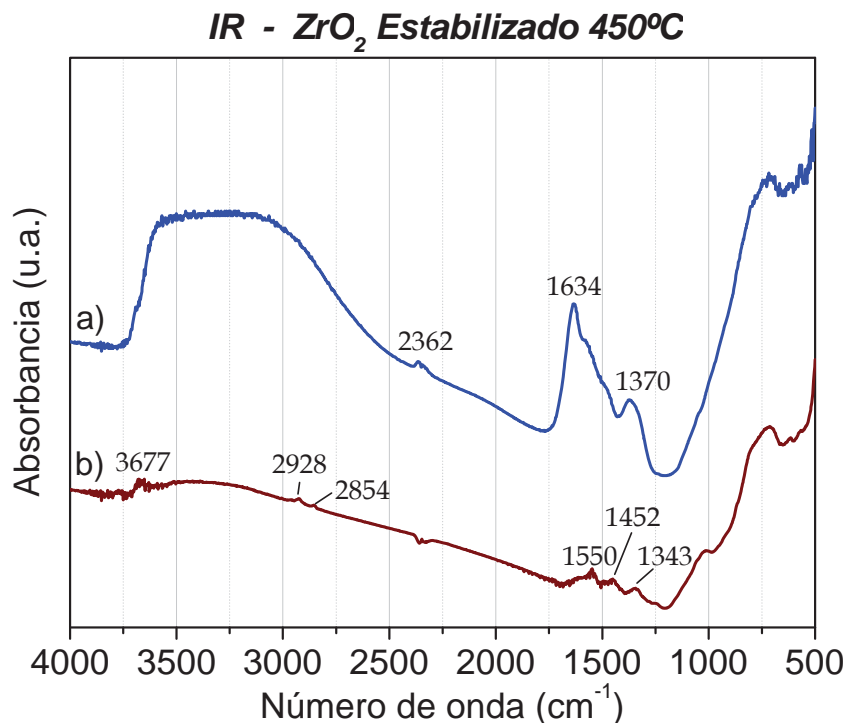


Figura III-9.- Espectros IR del  $\text{ZrO}_2$  calcinado a 450°C durante 72 horas: a) expuesto a la atmósfera, y b) calcinado de nuevo *in situ* a 450°C durante 1 hora.

### III.3. Caracterización del sistema catalítico $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

#### III.3.1. Preparación del sistema $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

Como se ha indicado anteriormente, sobre el óxido de circonio calcinado a 450°C, se ha depositado una fase de cobre, mediante los métodos de *humectación incipiente* y *precipitación homogénea*. En el primer caso, el cobre se deposita en forma de *nitrato*  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ZrO}_2$ , mientras que en el segundo se deposita en forma de *oxo-hidróxido*  $\text{CuO}_x(\text{OH})_y/\text{ZrO}_2$ . Ambos materiales, han sido sometidos a un tratamiento de descomposición térmica para obtener el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , utilizado en la presente memoria. Dicho proceso de descomposición se ha estudiado mediante *termogravimetría* y *análisis térmico diferencial*.

En la Figura III-10, se presentan las *derivadas de los termogramas* y el *análisis térmico diferencial*, realizados en aire sintético hasta 600°C, y correspondientes a distintas muestras precursoras de nitrato  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ZrO}_2$ , y oxo-hidróxido  $\text{CuO}_x(\text{OH})_y/\text{ZrO}_2$ , secadas previamente a 120°C durante 12 horas (izquierda), y de muestras  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , previamente calcinadas *ex situ* a 450°C (derecha). Como puede observarse, en los materiales precursores, aparecen dos señales correspondientes a dos procesos de pérdida de masa. El primero tiene

su máximo de velocidad en torno a los 60-63°C, y está asociado a un pico endotérmico en el diagrama de análisis térmico diferencial, pudiendo adscribirse a la eliminación de agua de la superficie.

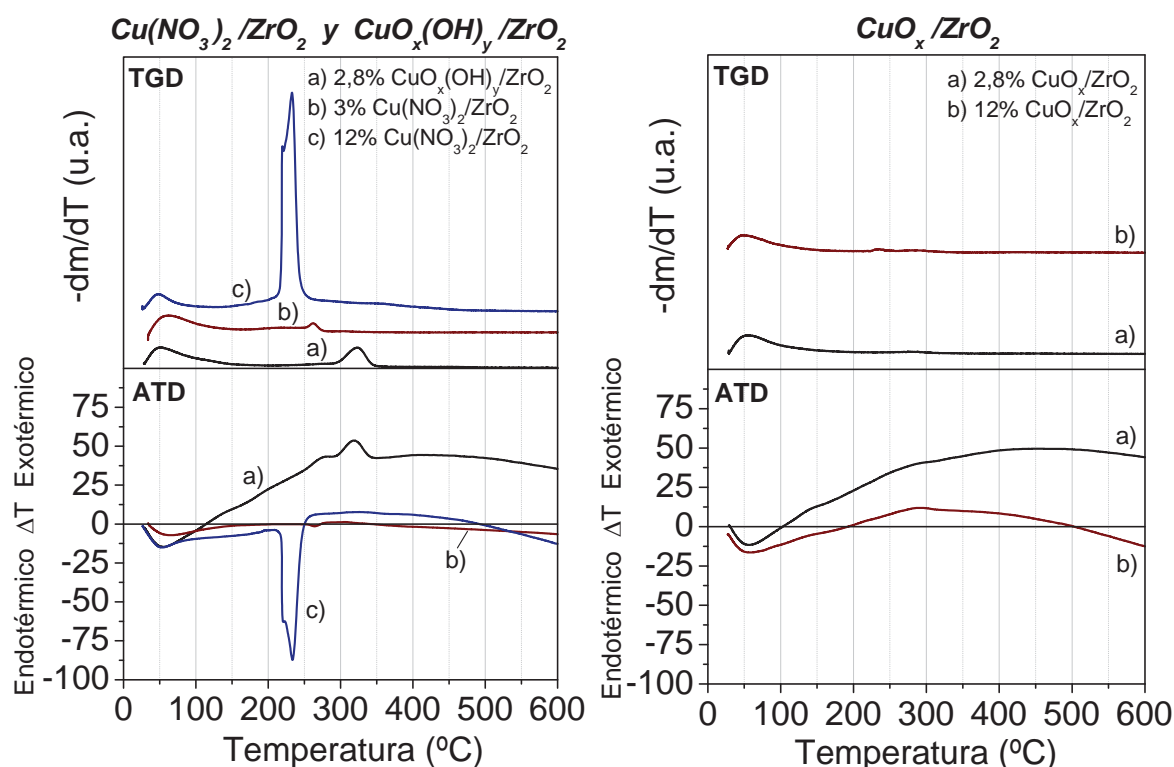
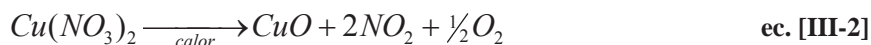


Figura III-10.- Termogramas diferenciales ATD y TGD correspondientes a las muestras  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ZrO}_2$  y  $\text{CuO}_x(\text{OH})_y/\text{ZrO}_2$  (izquierda), y  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  (derecha).

El siguiente proceso de pérdida de masa, ausente en las muestras previamente calcinadas, se produce en el intervalo 200-350°C, disminuyendo la temperatura al aumentar el contenido en cobre. Así, en la muestra de oxohidróxido 2,8% $\text{CuO}_x(\text{OH})_y/\text{ZrO}_2$  la señal está centrada a 323°C, mientras que en los sistemas  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ZrO}_2$  con un 3 y 12% de cobre, presentan éste máximo a 262 y 225°C respectivamente, mucho más importante en el caso de la muestra con mayor contenido en cobre, y que debe corresponder al proceso de descomposición térmica del nitrato de cobre (II)<sup>{Gutiérrez, (1993)}</sup>.



En la Figura III-11 se recoge el termograma derivado (TGD), y el análisis térmico diferencial (ATD), del nitrato cúprico trihidratado. En éste último se observa más claramente la existencia de tres procesos, el primero en torno a 140°C correspondiente a la desorción de agua fisisorbida (agua de hidratación), el segundo de ellos (~220°C), debido a la pérdida de agua de cristalización, y el último situado a ~280°C, como consecuencia de la descomposición térmica del nitrato en óxido cúprico.

Por tanto, los picos de descomposición endotérmica de la Figura III-10, situados entre 230 y 262°C, corresponderían a la descomposición del nitrato de cobre a CuO, y la existencia de distinto grado de interacción con el soporte sería la responsable de las variaciones observadas en la temperatura de des-

composición. Sólo en el caso de la muestra con mayor contenido en cobre (12%, termograma c), se observa un pico irregular, que podría indicar la existencia junto al proceso de descomposición, de una pérdida de agua de cristalización, lo cual revelaría la posible existencia de pequeños agregados microcristalinos de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , cuya descomposición generaría probablemente, partículas microcristalinas de  $\text{CuO}$ .

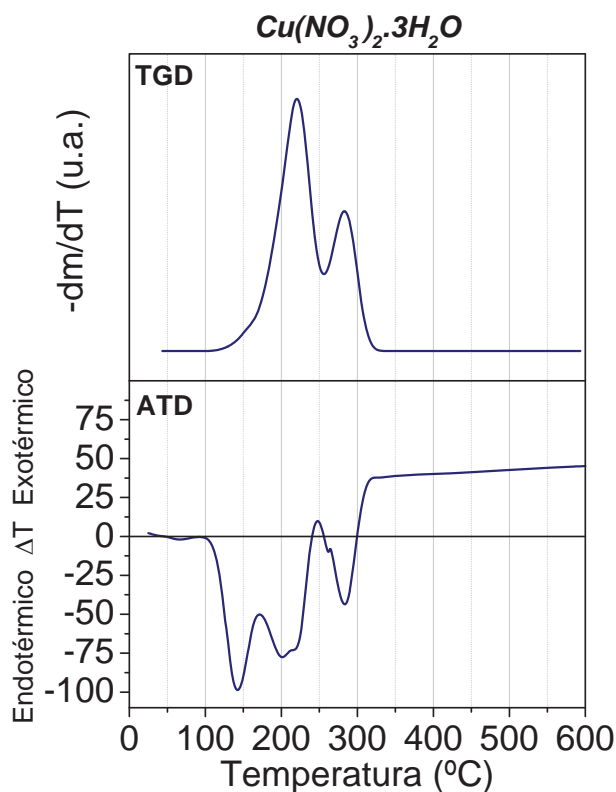


Figura III-11.- Termogramas diferenciales ATD y TGD, correspondientes a la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

En la Tabla III-2, se han calculado las pérdidas de masa teóricas para el proceso de descomposición del nitrato de cobre en los sistemas precursores correspondientes, y se recogen los valores experimentales obtenidos a partir de los termogramas (TG). Como puede observarse, éstos últimos son inferiores a los valores teóricos, lo que sugiere que el tratamiento de secado de estas muestras ( $120^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas), ya ha provocado cierto grado de descomposición de esta especie, especialmente en la muestra de menor contenido metálico.

Tabla III-2.- Pérdidas de masa teóricas y experimentales para el proceso de descomposición térmica del nitrato de cobre (II) trihidrato. En los sistemas nitrato precursores se ha supuesto que no existe agua de cristalización.

Muestra	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuO}$ Pérdida de masa (%)	
	Teórico	experimental
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	67,1	67,6
2,8% $\text{CuO}_x(\text{OH})_y/\text{ZrO}_2$	-	3,1*
3% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ZrO}_2$	4,8	2,4
12% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ZrO}_2$	16,5	14,8

\* Eliminación de grupos hidroxilo.

El proceso de descomposición térmica de las especies nitrato precursoras se ha seguido igualmente mediante *espectroscopia infrarroja*. En la Figura III-12 (izquierda), se presenta el espectro infrarrojo de la muestra precursora  $3\%\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ZrO}_2$  secada a  $120^\circ\text{C}$  durante 12 horas, donde se observan bandas centradas a  $1.419$ ,  $1.337$  y  $1.036\text{ cm}^{-1}$ , que pueden adscribirse a los modos de vibración  $\nu_a(\text{NO}_2)$ ,  $\nu_s(\text{NO}_2)$  y  $\nu(\text{NO})$  respectivamente, correspondientes a especies nitrato monodentadas\* en la superficie del catalizador{Nakamoto, (1997)}.

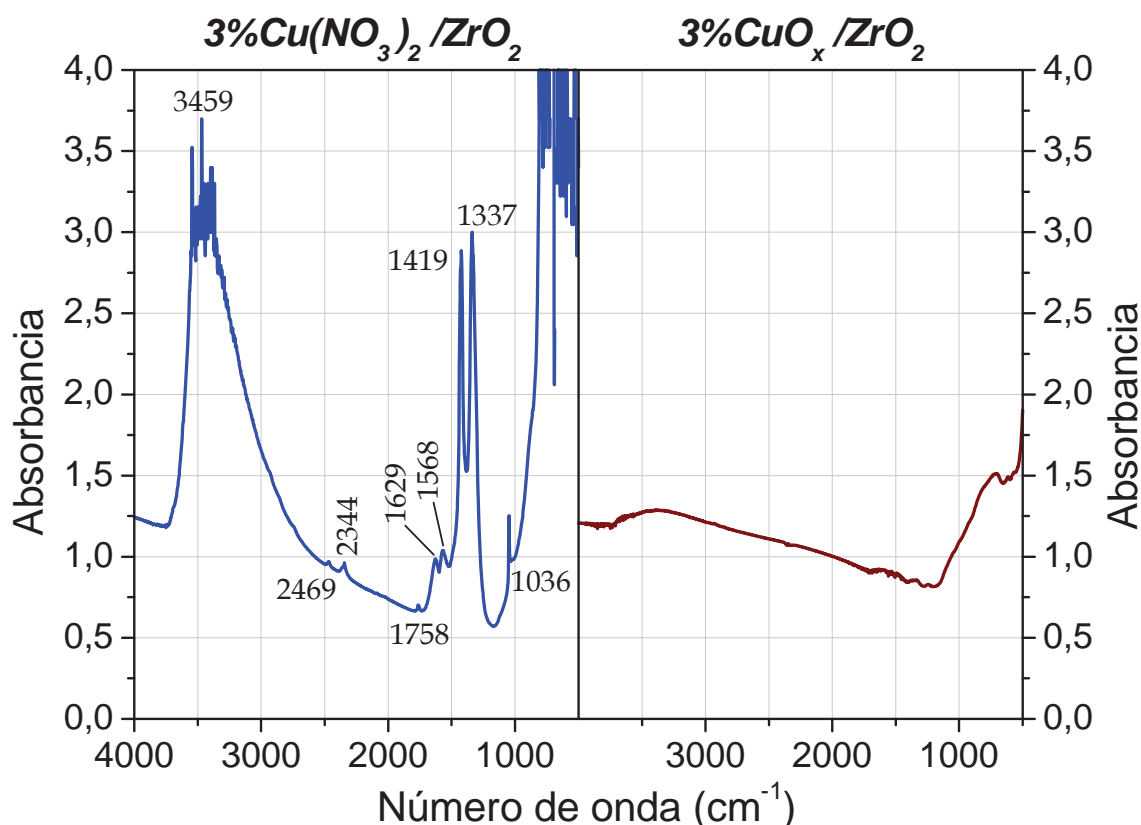


Figura III-12.- Espectro infrarrojo en transmisión de la muestra  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ZrO}_2$  secada a  $120^\circ\text{C}$  durante 12 horas, antes (izquierda), y después (derecha), de su calcinación a  $450^\circ\text{C}$  en aire.

La banda ancha situada a  $3.459\text{ cm}^{-1}$  produce una extinción total de la transmisión. Su posición y aspecto corresponde a la vibración de tensión del enlace  $-\text{OH}$ , debido a la presencia de gran cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$ {Pretsch y col., (1993)}, responsable también de la banda a  $1.629\text{ cm}^{-1}$  debida al modo  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  de agua adsorbida{Morterra y col., (1998)}. Junto a la banda a  $2.344\text{ cm}^{-1}$  debida a  $\text{CO}_2$  gaseoso, aparece una banda poco intensa a  $2.469\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a vibracio-

\* En principio, el grupo nitrato puede unirse al metal de diferentes formas que afectan a su espectro infrarrojo. Así por ejemplo, en el compuesto  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2]$ , donde el nitrato se encuentra coordinado de forma monodentada, aparecen tres bandas:  $\nu_a(\text{NO}_2)=1.420\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{NO}_2)=1.305\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{NO})=1.008\text{ cm}^{-1}$ , mientras que en el compuesto  $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{NO}_3]\text{ClO}_4$ , donde el nitrato es bidentado, los números de onda son:  $\nu(\text{N}=\text{O})=1.476\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_a(\text{NO}_2)=1.290\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_s(\text{NO}_2)=1.025\text{ cm}^{-1}$ {Nakamoto, (1997)}. La separación entre las dos bandas de mayor número de onda es de  $115$  y  $186\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. En general, esta separación es más grande para los compuestos bidentados que para los monodentados, siempre que los compuestos que se comparen sean similares. En el espectro de la Figura III-12 (izquierda), la separación es de sólo  $82\text{ cm}^{-1}$  entre las dos bandas más energéticas, lo que sugiere que muy probablemente la coordinación sea monodentada. En tal caso se podrían adscribir las bandas de absorción como sigue  $\nu_a(\text{NO}_2)=1.419\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{NO}_2)=1.337\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{NO})=1.036\text{ cm}^{-1}$ .

nes de tensión del enlace C-H de compuestos alifáticos, lo que podría indicar la presencia de contaminación orgánica en la superficie de la muestra. Finalmente las señales situadas a  $1.758$  y  $1.568\text{ cm}^{-1}$  podrían corresponder a la tensión simétrica y asimétrica del grupo  $\text{-COO}^-$ , indicando la presencia de carbonatos{Morterra y col., (1998); Pretsch y col., (1993); Busca y Lorenzelli, (1982)}, o carboxilatos{Pretsch y col., (1993)}, en la superficie.

La calcinación en aire a  $450^\circ\text{C}$ , durante 3 horas de esta muestra (Figura III-12, derecha), provoca la desaparición de prácticamente todas las bandas de absorción, a excepción de la banda ancha situada en torno a los  $3.460\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a grupos hidroxilo, aunque significativamente menos intensa. En ningún caso se observan bandas correspondientes a especies nitrato, confirmando la total desaparición de éstas, tras el tratamiento de calcinación a  $450^\circ\text{C}$ .

A la vista de estos resultados, todas las muestras preparadas han sido calcinadas a  $450^\circ\text{C}$  en aire, antes de su utilización, incluyendo las preparadas mediante precipitación homogénea.

### III.3.2. Análisis microestructural del sistema $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

En todos los casos, el *difractograma de rayos X* para las muestras  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  preparadas, tras su calcinación a  $450^\circ\text{C}$ , presenta un patrón de difracción idéntico al del soporte (véase Figura III-4), que como ya se indicó anteriormente corresponde a la fase monoclinica del  $\text{ZrO}_2$ . En ningún caso se observaron picos de difracción de fases cristalinas debidas a la fase soportada ( $\text{CuO}_x$ ).

Su examen mediante las microscopias electrónicas de barrido (*SEM*), y de transmisión (*TEM*), (Ilustración III-2), muestra las mismas formas y distribución de tamaños de partículas observados previamente para el  $\text{ZrO}_2$  utilizado como soporte (véase Ilustración III-1), sin que se consigan detectar en las fotografías nuevos contrastes que puedan adscribirse a partículas de cobre.

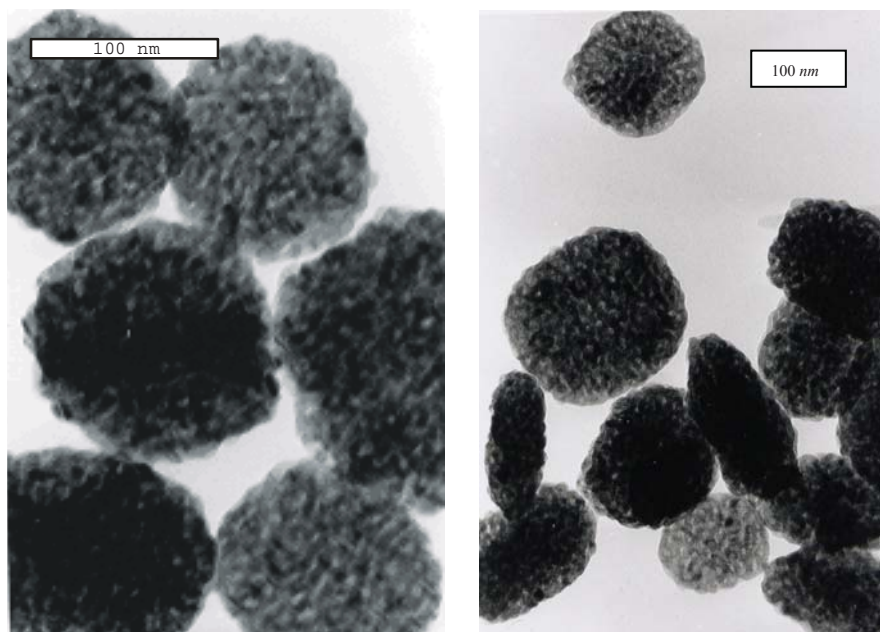


Ilustración III-2.- Fotografías TEM correspondientes a la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  (izquierda), y  $12\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  (derecha).



A modo de ejemplo, en Ilustración III-2, se recogen las micrografías de transmisión de dos de las preparaciones (3 y 12% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ ), donde se aprecia la existencia de partículas esferoidales con diámetros comprendidos entre los 55 y 190 nm, junto con partículas alargadas más pequeñas de aproximadamente 120 x 45 nm. El examen simultáneo por EDX (Figura III-13), si revela, no obstante, la presencia de cobre (en este caso se ha empleado una rejilla de soporte de níquel), (véase Figura III-5). No se apreciaron variaciones en la intensidad relativa de las señales de emisión de cobre y circonio cuando se barrió el haz de una a otra partícula, de donde se puede concluir que el cobre se halla homogéneamente distribuido.

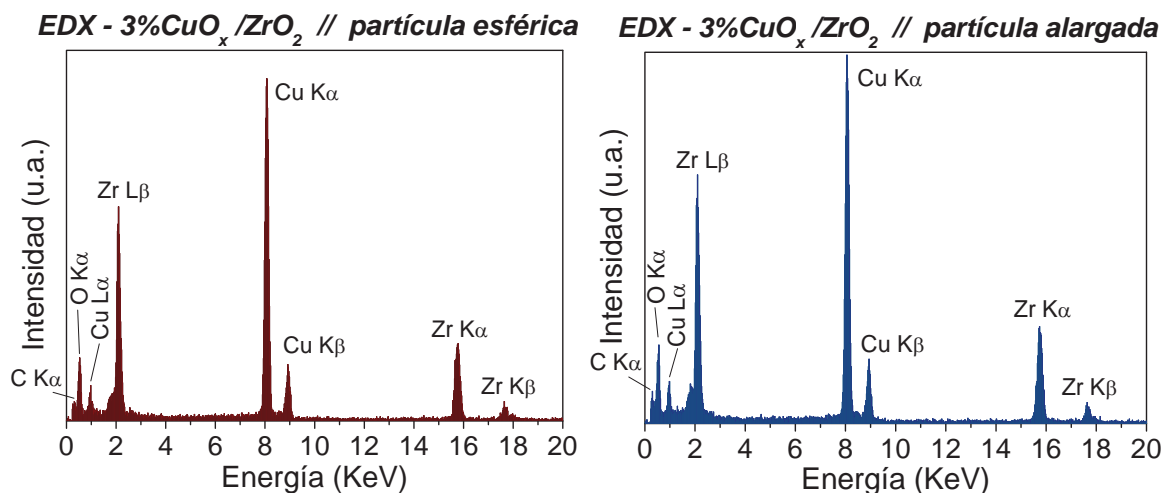


Figura III-13.- Espectros de energías dispersivas de rayos X (EDX), correspondientes a una partícula esférica (izquierda), y alargada (derecha), de 3% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

### III.3.3. Estudio de la dispersión del cobre en el sistema $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

El estudio de la dispersión de la fase de cobre, se ha realizado mediante quimisorción de CO, espectroscopia de fotoelectrones y medida del punto isoelectrico.

Las isothermas de adsorción de CO se han medido a 35°C. Previamente, las muestras han sido sometidas a un tratamiento de reducción parcial *in situ*, con el fin de reducir la fase activa a cobre monovalente{Praliaud y col., (1998)}. La quimisorción de CO sobre los átomos expuestos de  $\text{Cu}^+$  da lugar, según la bibliografía{Praliadu y col., (1998); Kim y col., (2002); Dandekar y Vannice, (1998)}, a aductos  $\text{Cu}^+-\text{CO}$  de estequiometría 1:1 (*monocarbonilo de cobre (I)*), de gran estabilidad, considerándose la adsorción irreversible a temperatura ambiente. Sobre  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Cu}^0$ , el CO se adsorbe reversible y muy débilmente{Lokhov y col., (1979)}. Aunque existen otras alternativas (por ejemplo, oxidación de  $\text{Cu}^0$  con  $\text{N}_2\text{O}$ {Kim y col., (2002)}), la reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  hasta  $\text{Cu}^+$  se ha llevado en nuestro caso mediante exposición de la muestra a CO a 100°C, tratamiento durante el que se evita la agregación de la fase de cobre, al no producirse agua como producto de reacción.

Tras una primera adsorción de CO a 35°C, que constituye la llamada *adsorción total*, se han evacuado las muestras a esa misma temperatura durante 30 minutos, con objeto de eliminar la porción adsorbida reversiblemente, y se ha repetido una segunda isoterma (*adsorción reversible*). De la diferencia de una y otra se obtiene la fracción de *adsorción irreversible*, que es la que titula los centros de  $\text{Cu}^+$ .

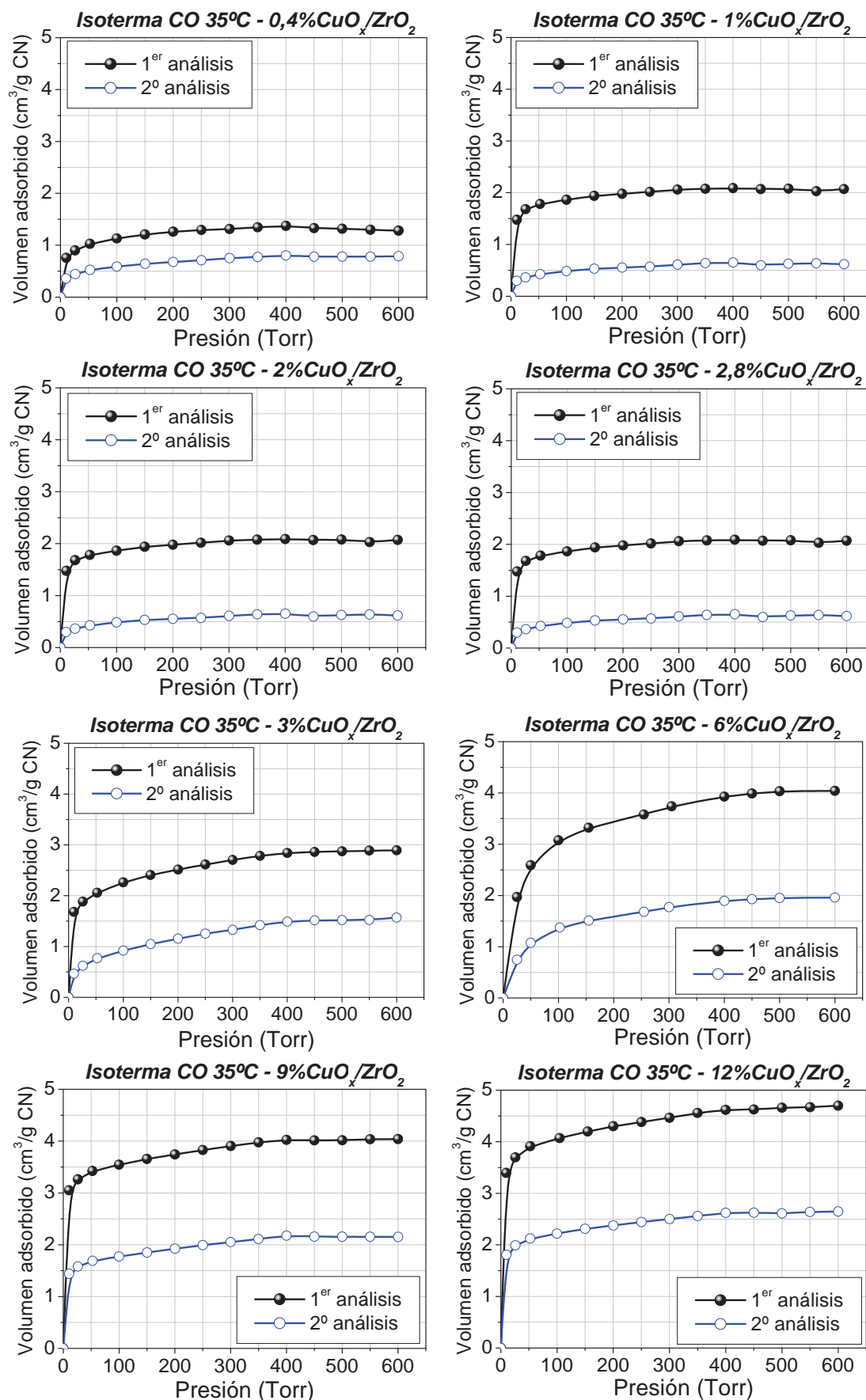


Figura III-14.- Isotermas de quimisorción de CO a 35°C correspondiente a los sistemas catalíticos CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, pretratados *in situ* en CO a 100°C. Volúmenes en condiciones normales.

En la Figura III-14, se recogen las isotermas de adsorción de CO a 35°C para distintas muestras  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con un contenido en cobre comprendido entre el 0,4 y el 12% en masa. En las mismas se representa para cada muestra el primer y segundo análisis, con el fin, tal y como se ha indicado arriba, de obtener la adsorción reversible e irreversible.

Por otro lado, se ha confirmado experimentalmente que el CO no se adsorbe irreversiblemente sobre el soporte de  $\text{ZrO}_2$ , tal y como puede observarse en la Figura III-15, donde las isotermas correspondientes al primer y segundo análisis son prácticamente coincidentes.

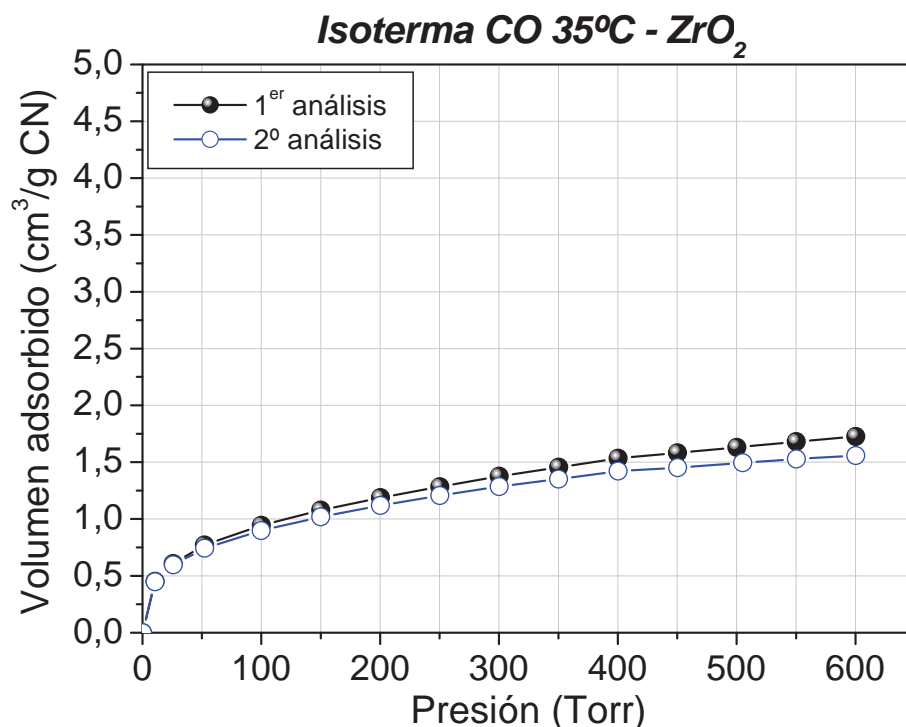


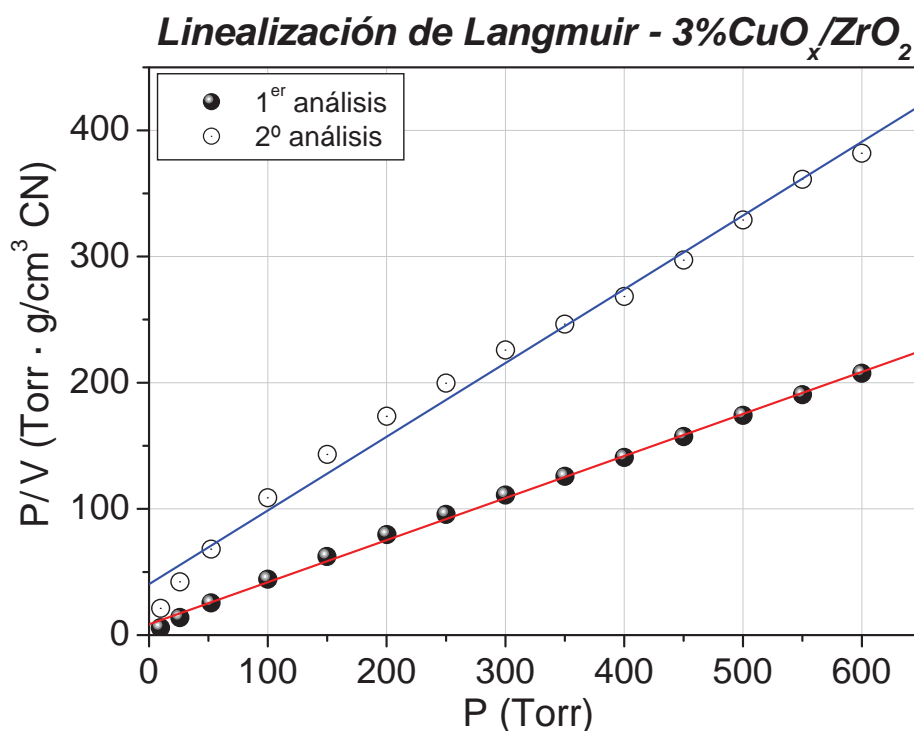
Figura III-15.- Isoterma de quimisorción de CO a 35°C correspondiente al óxido soporte  $\text{ZrO}_2$  estabilizado a 450°C, y tratado *in situ* con CO a 100°C.

Como puede observarse, todas estas isotermas de quimisorción (*tipo I*), correspondientes a las distintas muestras  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , exhiben una zona plana a altos valores de presión, indicativo de la formación completa de una monocapa quimisorbida. Como se aprecia en la Figura III-16, donde se ha representado a modo de ejemplo la linealización\* de las isotermas correspondientes a la muestra 3% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , la quimisorción puede ajustarse al modelo teórico de *Langmuir* dentro de los márgenes de error experimental.

\* La isoterma de Langmuir responde a la ecuación  $V = \frac{V_{\text{monocapa}} bP}{1 + bP}$ , donde  $b$  es una constante que depende

de la temperatura,  $V$  es el volumen adsorbido a la presión  $P$ , y  $V_{\text{monocapa}}$  es el volumen adsorbido en el límite de alta presión, o sea cuando una monocapa cubre la superficie completa. La linealización de esta ecuación permite comprobar si los datos experimentales se ajustan a este modelo de adsorción. La ecuación linealizada queda:  $\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_{\text{monocapa}}} + \frac{1}{V_{\text{monocapa}}} P$ , con lo cual la representación de  $P/V$  vs  $P$  proporciona

una recta de origen igual a  $1/bV_{\text{monocapa}}$  y pendiente igual a  $1/(V_{\text{monocapa}})$ .



**Figura III-16.-** Linealización de la isoterma de *tipo I* correspondiente a la muestra 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> con la ecuación de Langmuir.

En la Tabla III-3, se recogen los resultados obtenidos, indicándose la cantidad de  $\mu\text{moles}$  de CO adsorbida, correspondiente a la isoterma total, reversible e irreversible, la dispersión metálica resultante de esta última, la superficie BET y la superficie metálica. Como se ha indicado en el Capítulo II, estas magnitudes se han calculado a partir del volumen adsorbido correspondiente a la monocapa ( $V_{\text{monocapa}}$ ), obtenido por extrapolación de la zona plana de la isoterma correspondiente, hasta cortar el eje de ordenadas ( $P = 0$ ).

**Tabla III-3.-** Datos de CO adsorbido total, reversible e irreversible, y superficie BET, superficie metálica y dispersión metálica para las muestras CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

Muestra	Cu nominal ( $\mu\text{moles}$ )	Cantidad CO adsorbido ( $\mu\text{moles}$ )			$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{Metálica}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ de muestra)	Dispersión Cu <sup>+</sup> (%)
		Total	Rever.	Irrev.			
0,4%CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	62,94	53,36	22,69	30,68	26,9	1,091	48,74
1%CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	157,36	84,51	27,92	56,59	25,9	1,611	35,96
2%CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	314,71	91,14	23,48	67,66	26,2	2,011	21,50
2,8%CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	440,60	107,23	42,60	64,64	27,1	2,509	14,67
3%CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	472,07	118,19	60,31	57,88	26,1	2,370	12,26
6%CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	944,14	158,27	98,70	59,58	26,7	3,457	6,31
9%CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	1.416,21	165,17	114,04	51,13	26,4	3,317	3,61
12%CuO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	1.888,28	192,46	151,30	41,16	27,0	3,374	2,18

En la Figura III-17, se ha representado la evolución de la superficie y la dispersión metálica de Cu, en función del contenido del mismo en el sistema CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

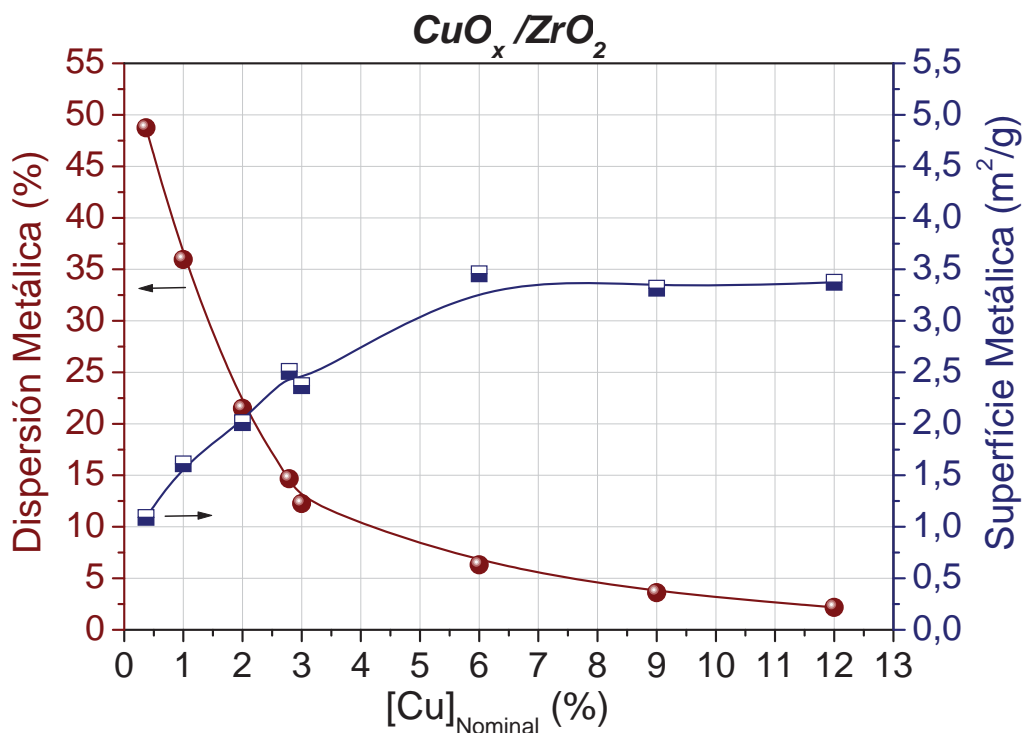


Figura III-17.- Dispersión y superficie metálica del Cu en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  frente al contenido nominal en cobre.

Inicialmente, la cantidad de cobre expuesta por gramo de muestra crece con el porcentaje de cobre, permaneciendo constante por encima de un contenido metálico del 6%. Paralelamente, la dispersión metálica sufre un descenso a medida que crece la cantidad de cobre, mostrando una pendiente más acusada por debajo de un 6% de contenido en cobre en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ . Todo ello podría indicar que en torno a dicho porcentaje se alcanza el cubrimiento total de la superficie de óxido de circonio, que el nuevo cobre añadido difunde al interior del óxido soporte, o bien que a medida que aumenta el porcentaje en cobre se produce el crecimiento de partículas tridimensionales de  $\text{CuO}$ . El hecho de que la superficie metálica sea muy inferior a la superficie del óxido soporte (véase Tabla III-3), la posible existencia de microagregados de sales de nitrato en los sistemas precursores  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ZrO}_2$  de mayor contenido en cobre (véase Figura III-10 y texto adjunto), y la ausencia de pruebas directas sobre la posible difusión del cobre en el interior del óxido de circonio, parecen indicar que es el crecimiento de agregados microcristalinos tridimensionales, el responsable más probable de esta constancia de la superficie metálica con contenidos en cobre superiores al 6%.

El estudio de la dispersión de la fase de cobre se ha realizado también por *espectroscopia de fotoelectrones de rayos X* (XPS). En la Figura III-18 se recogen los espectros generales de fotoelectrones correspondientes a las muestras  $2,8\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  y  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , representativas de las series de *precipitación homogénea* e *impregnación por humectación incipiente* respectivamente. En ellos, además de las señales observadas previamente en el soporte de óxido de circonio  $\text{ZrO}_2$  (véase Figura III-8), se han obtenido las pertenecientes a la fase de cobre, cuyo registro detallado de las señales  $\text{Cu}2p$  se presenta en la Figura III-19.

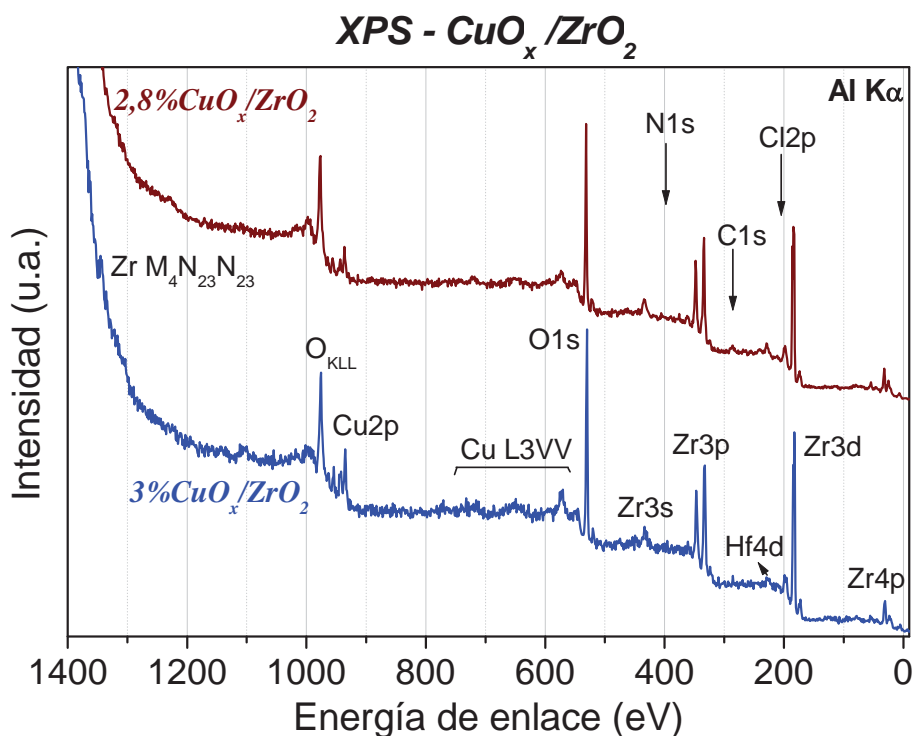


Figura III-18.- Espectros de fotoelectrones de las muestras 2,8% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  y 3% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , preparadas por precipitación e impregnación respectivamente.

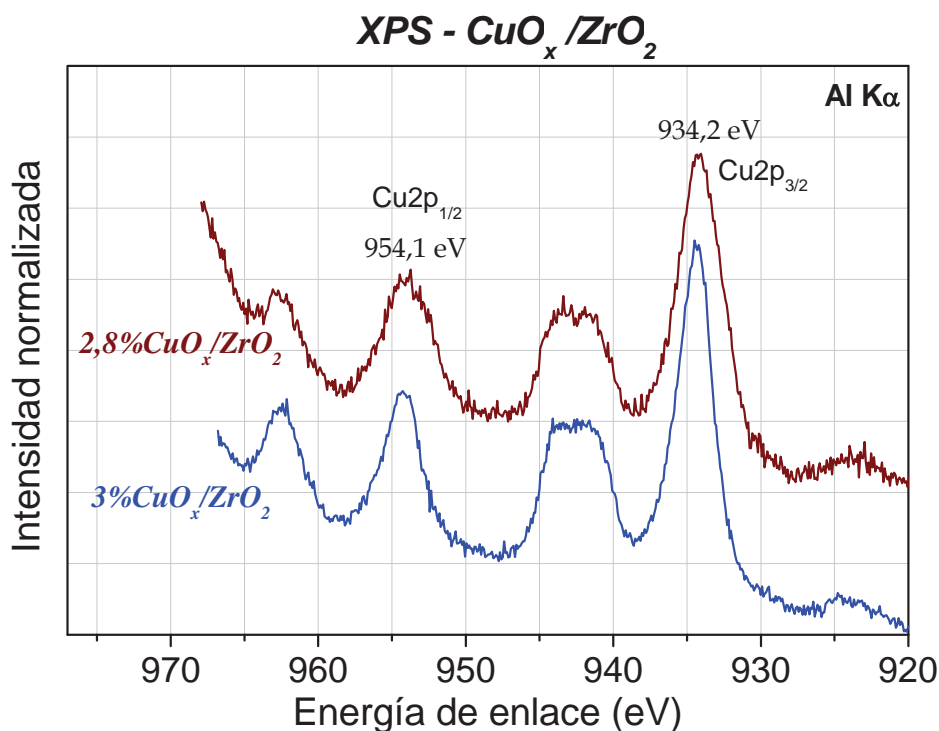


Figura III-19.- Espectros XPS de la región  $\text{Cu}2p$  correspondientes a las muestras 2,8% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  y 3% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

En éstos espectros se observan las señales correspondientes a los picos de emisión  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (934,2 eV) y  $\text{Cu}2p_{1/2}$  (954,1 eV), junto con dos satélites a mayores energías de enlace, característicos del cobre en estado divalente<sup>Fleisch y</sup>



Mains, (1982)}. Un análisis más minucioso de las posiciones de las señales y del parámetro *Auger* del cobre, necesario para establecer con precisión el estado de oxidación de este elemento se llevará a cabo en el Capítulo VI.

Como quiera que, en sistemas soportados la relación de intensidades de las señales de fotoelectrones procedentes de la fase soportada (Cu) y del sustrato (Zr) está relacionada con el grado de dispersión de la primera sobre la superficie del segundo, se ha representado en la Figura III-20 la relación de intensidades entre las señales  $\text{Cu}2p/\text{Zr}3d$ , corregidas con los correspondientes factores de sensibilidad, frente al contenido nominal en cobre de las distintas muestras preparadas.

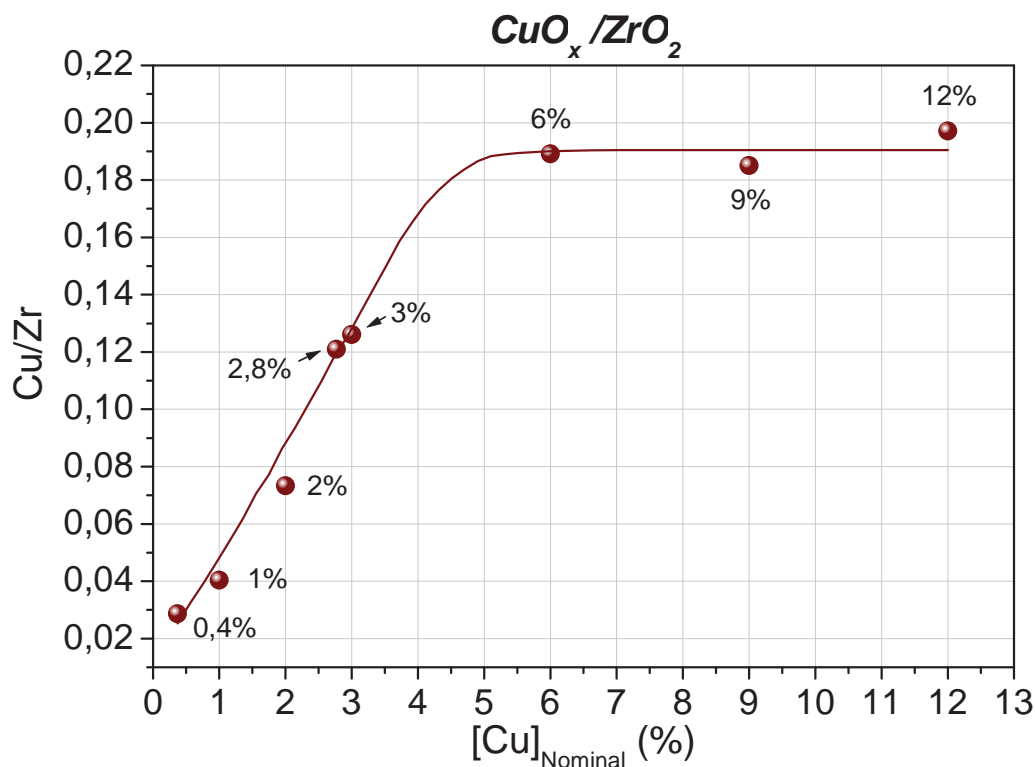


Figura III-20.- Relación  $\text{Cu/Zr}$  obtenida por XPS, frente a la cantidad de Cu para los distintos catalizadores  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

Como puede observarse, la dispersión de todas las muestras se adapta a una única curva, independientemente del modo de preparación, indicando que ambos métodos dan lugar a sistemas con dispersiones comparables. Así, el crecimiento de la razón  $\text{Cu/Zr}$  con el porcentaje en cobre, es aproximadamente lineal para contenidos inferiores al 4-5%, manteniéndose con valores en torno a 0,19 para contenidos en Cu superiores al 6%, sugiriendo que para contenidos elevados, el cobre se deposita en partículas tridimensionales poco dispersas.

Por último, se ha medido el *punto isoeléctrico (PIE)*, de los sistemas con distinto contenido en cobre, teniendo como puntos de referencia el valor registrado con anterioridad para el soporte de  $\text{ZrO}_2$  (véase Figura III-7), y el correspondiente al  $\text{CuO}$  másico, obtenido por calcinación de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , a  $450^\circ\text{C}$  durante 3 horas. En el caso de un cubrimiento total de las partículas de  $\text{ZrO}_2$  con  $\text{CuO}$ , estas serían indistinguibles del  $\text{CuO}$  másico así obtenido, encontrándose valores intermedios cuando el cubrimiento sea parcial. En la Figura

III-21, se recoge la representación del valor del punto isoelectrico frente al porcentaje nominal en cobre de las muestras  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

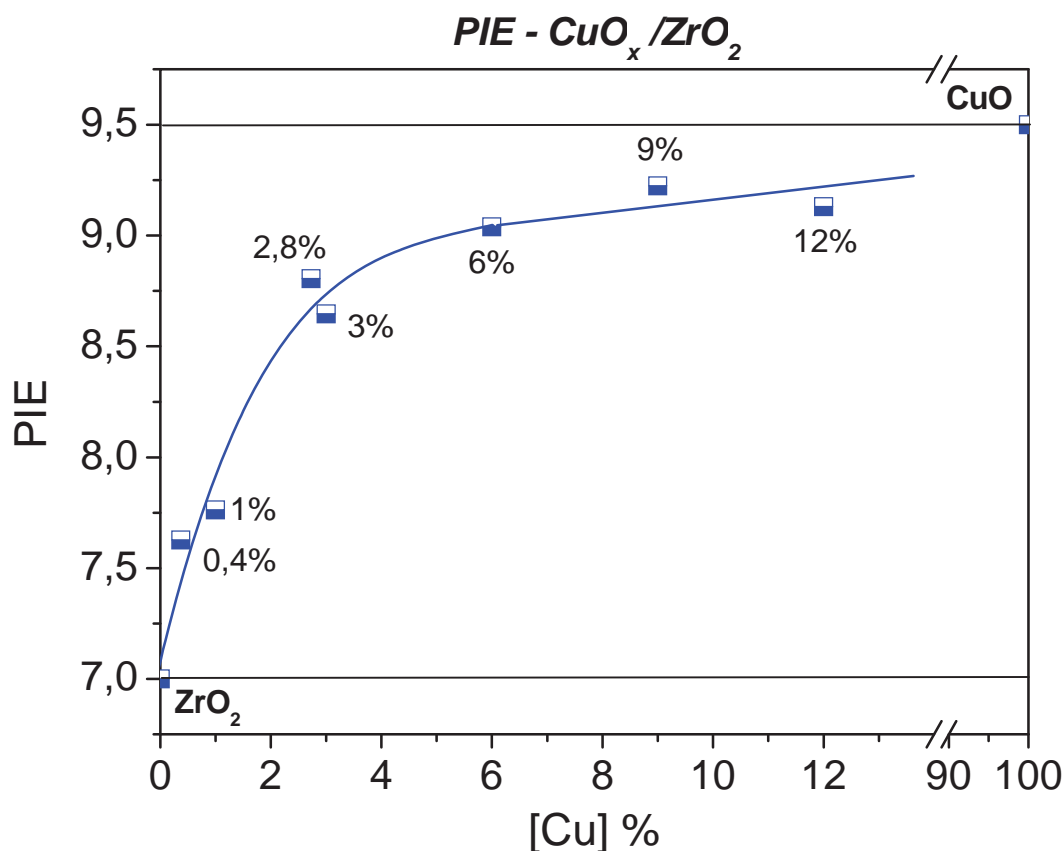


Figura III-21.- Punto isoelectrico (PIE) para el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , en función del contenido en cobre.

Las dos rectas horizontales indicadas en esta gráfica, corresponderían respectivamente al valor del punto isoelectrico del  $\text{ZrO}_2$ , y del  $\text{CuO}$  másico. Como puede observarse, la introducción de cobre en el óxido de circonio, produce un desplazamiento del punto isoelectrico a valores básicos, indicativo del cambio en la naturaleza ácido/base de la superficie. Es interesante señalar que la curva registrada presenta una tendencia general similar a las obtenidas previamente mediante quimisorción de CO (Figura III-17), y XPS (Figura III-20), lo que pone de manifiesto la relación de las tres curvas con la dispersión de la fase de cobre en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

El conjunto de estos resultados obtenidos con las distintas técnicas experimentales utilizadas, indica que en el caso de crecimiento a través de monocapas completas, la monocapa de óxido cúprico se alcanzaría en el intervalo 3 a 6% de contenido en masa de dicho metal. Sin embargo, teniendo en cuenta la superficie específica del catalizador ( $\approx 25 \text{ m}^2/\text{g}$ ), y suponiendo que el cobre se encuentra en forma de  $\text{CuO}$  cristalizado, y se deposita por la cara [111], (donde hay una densidad atómica superficial de aproximadamente  $1 \cdot 10^{15}$  átomos  $\text{Cu}/\text{cm}^2$  {Wells, (1984)}), el contenido de  $\text{CuO}$  necesario para recubrir el sustrato con una monocapa de fase activa estaría en torno al 3%. Esta diferencia sugiere que la fase de cobre se distribuye homogéneamente con bajos contenidos del mismo, pero comienza a crecer en agregados tridimensionales antes de completar la primera monocapa.

### III.3.4. Estudio por XAS del cobre en el sistema $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

La fase metálica de cobre en las diferentes muestras  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  preparadas en este trabajo, tras ser sometidas a un tratamiento de calentamiento en aire a  $450^\circ\text{C}$ , se han caracterizado mediante *espectroscopia de absorción de rayos X (XAS)*.

En la Figura III-22 se recogen los espectros XAS en el intervalo de energía 8.800 a 10.100 eV, correspondiente a las regiones XANES y EXAFS del umbral K del cobre, para el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , con un contenido en cobre del 0,4; 2,8; 3; 6; 9 y 12% respectivamente, además de las referencias de Cu metálico y CuO másico.

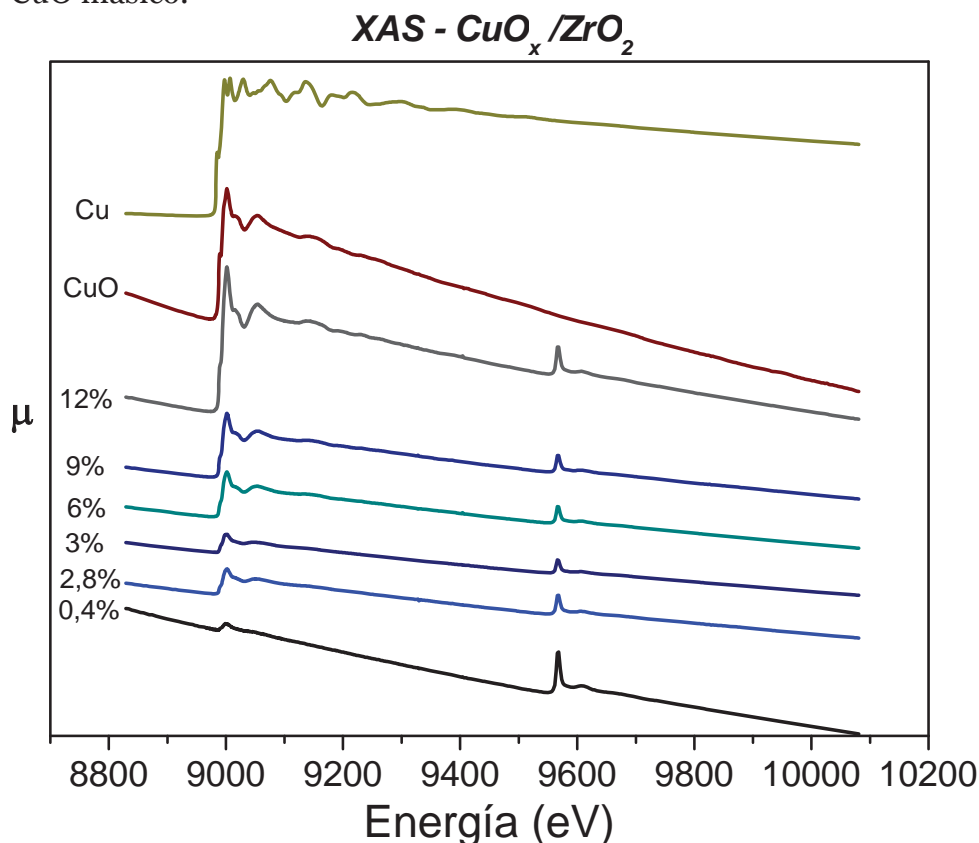


Figura III-22.- Espectros XAS de los sistemas  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con los contenidos en cobre indicados, CuO másico y Cu metálico.

La región XANES de estos espectros se presenta en la Figura III-23 (izquierda), junto con su primera derivada (derecha). Como puede observarse, la muestra  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  de mayor contenido en cobre (12%), presenta un espectro similar al del CuO másico, lo que indica la existencia en este sistema de una fase oxidada de cobre pobremente dispersa en la superficie del catalizador. Los espectros son casi idénticos para cantidades de cobre del 6 y 9%, observándose para contenidos inferiores variaciones en la forma y posición de los máximos de la derivada situados en torno a 8.985 y 8.991 eV, y que podrían estar relacionados con la existencia en estos sistemas de bajo contenido metálico, de una fase de CuO más dispersa en la superficie del soporte de  $\text{ZrO}_2$ , como indican los resultados del epígrafe anterior. En todos los casos, la posición del umbral de absorción ( $\sim 8.984$  eV), corresponde a especies de Cu en estado divalente, hecho ya observado por XPS (Figura III-19).

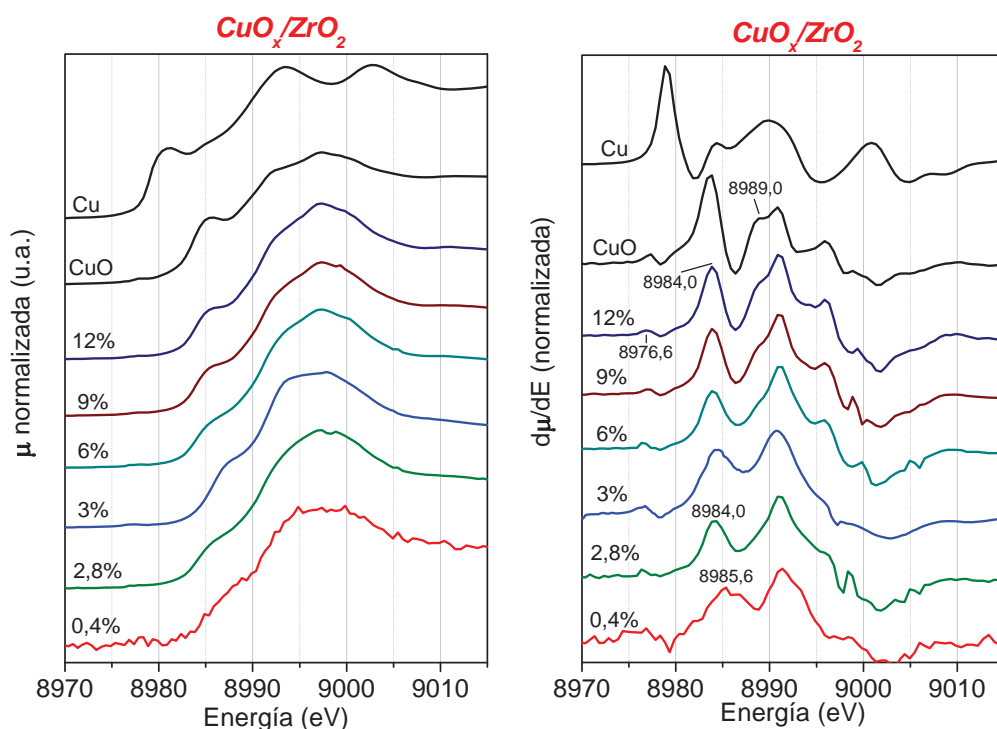


Figura III-23.- Espectros XANES normalizados (izquierda), y primera derivada (derecha), correspondientes al umbral Cu K de Cu metálico, CuO y las muestras  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con los contenidos en cobre indicados.

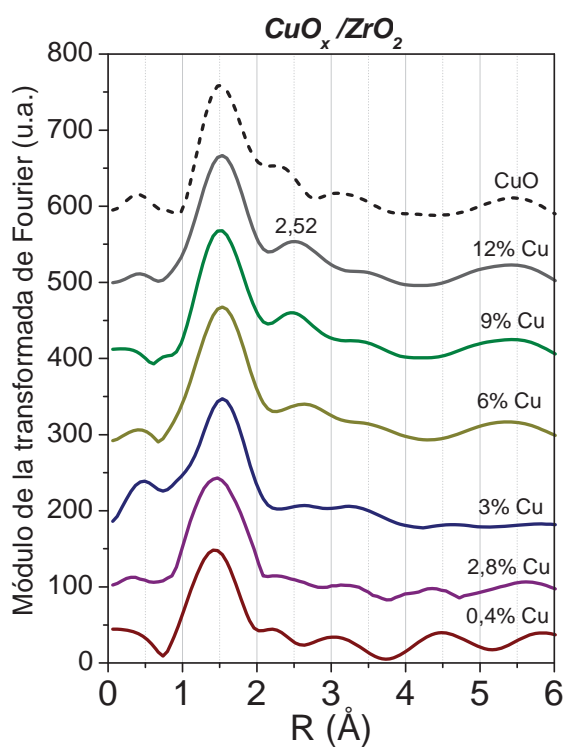


Figura III-24.- Pseudofunciones de distribución radial del cobre para el CuO (línea discontinua), y  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con los contenidos en cobre indicados.

Por transformada de Fourier de la región EXAFS de los espectros de la Figura III-22, se han obtenido las pseudofunciones de distribución radial reco-

gidas en la Figura III-24. Como puede observarse, en todos los casos se obtiene un máximo principal en torno a 1,50 Å, al igual que en la muestra CuO de referencia, que se corresponde con los átomos de oxígeno situados en la primera esfera de coordinación de CuO. El segundo máximo situado alrededor de 2,50 Å, correspondiente a la segunda esfera de coordinación Cu-Cu (en CuO), es sin embargo significativamente menos intenso en las muestras con un contenido en cobre inferior o igual al 3%, indicando al igual que los espectros XANES anteriores, una mayor dispersión del cobre en las muestras de baja carga metálica.

Los resultados obtenidos por ajuste no lineal por mínimos cuadrados en el intervalo de  $R$  0,8 a 2,2 Å, correspondiente a la primera esfera de coordinación, se recogen en la Tabla III-4.

Tabla III-4.- Parámetros estructurales obtenidos por ajuste a partir de los espectros EXAFS correspondientes a muestras  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con distinto contenido en cobre.

[Cu] %	Capa	Distancias interatómicas (Å) ( $\pm 0,02$ Å)	Número de coordinación ( $\pm 20\%$ )	Factor Debye-Waller $\Delta\sigma^2 \cdot 10^{-3}$ (Å <sup>2</sup> )
0,4	O	1,95	2,8	0,6
2,8	O	1,96	3,1	2,4
3	O	1,96	3,5	1,6
6	O	1,98	4,8	0,6
9	O	1,97	4,3	1,0
12	O	1,98	3,9	0,9

Como puede observarse, la distancia y el número de coordinación obtenidos para las muestras de alta carga, son próximos a los valores de la referencia de CuO (2,02 Å, N.C.=4<sup>{Gutiérrez, (1993)}</sup>), dentro de los márgenes de error de  $\pm 0,02$  Å y del  $\pm 20\%$  respectivamente. En las muestras de menor contenido en cobre, estos valores son algo inferiores, lo que de nuevo debe estar relacionado con la existencia de una fase dispersa de este óxido en la superficie del óxido de circonio.

### III.3.5. Estudio por TPR de la reducibilidad del cobre en el sistema $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

En la Figura III-25, se recogen los perfiles de *reducción térmica programada* (TPR), correspondientes al  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con diferente contenido en cobre, así como al soporte de  $\text{ZrO}_2$ , y una muestra másica de CuO, todos ellos calcinados previamente *in situ* a 450°C. Para asegurar la obtención de perfiles de reducción comparables, en todos los casos se ha usado un factor  $P$  de 2,8°C<sup>{Malet y Caballero, (1988)}</sup>. El óxido de circonio no muestra ningún pico de reducción por debajo de 500°C, mientras que en los sistemas  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , se modifica el perfil de reducción en función del contenido en cobre y del método de preparación, observándose en todos los casos procesos de reducción a temperaturas inferiores a la del CuO másico (310°C). Para los sistemas con un contenido superior al 3% en cobre, aparecen además procesos de reducción por encima de 300°C, característicos del CuO másico. Estos resultados de nuevo ponen de manifiesto que en los sistemas catalíticos con un contenido en cobre de

hasta el 3%, el metal se encuentra disperso e interaccionando con la superficie del soporte de  $\text{ZrO}_2$ , formando una fase oxidada más reducible que el  $\text{CuO}$  másico. Para contenidos en cobre superiores, esta fase dispersa coexiste con óxido de cobre de características similares a las del óxido másico. Esta mayor reducibilidad de la fase dispersa de cobre, estabilizada por interacción con la fase soporte de  $\text{ZrO}_2$ , ha sido observada previamente en otros sistemas ( $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  {Jones y McNicol, (1986)}), y en el propio  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$  {Delk y Vavere, (1984)}, y podría explicar el número de coordinación inferior a cuatro calculado previamente por ajuste no lineal de los espectros EXAFS (Tabla III-4).

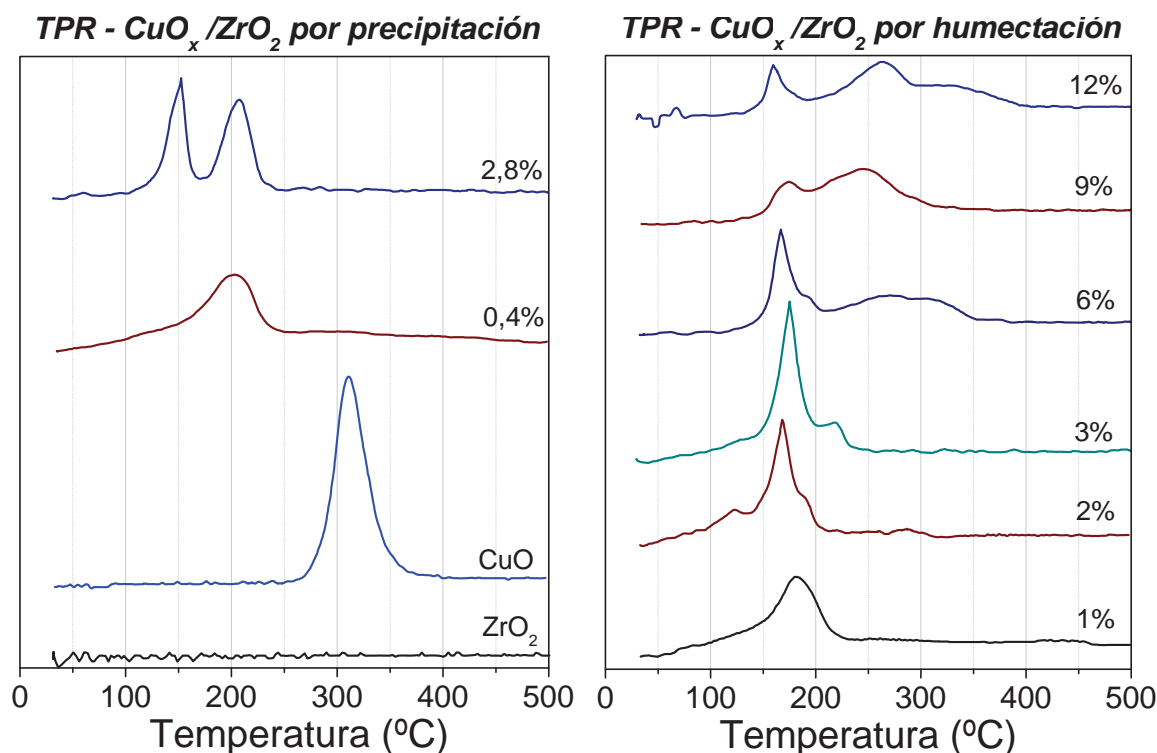


Figura III-25.- Perfiles de TPR, correspondientes a  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CuO}$  y muestras  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  obtenidas por precipitación homogénea (izquierda), y humectación incipiente (derecha), con los contenidos en cobre indicados.

Tabla III-5.- Consumos de hidrógeno obtenidos por TPR de los sistemas catalíticos  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

$\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ [Cu] (%)	$\mu\text{mol H}_2$		$\Delta n$
	Teórico	Exp.	
<b>0,0 (<math>\text{ZrO}_2</math>)</b>	0	0	-
<b>0,4</b>	15,6	12,1	-1,55
<b>1</b>	15,6	10,4	-1,33
<b>2</b>	15,6	11,2	-1,44
<b>2,8</b>	15,6	11,9	-1,53
<b>3</b>	15,6	13,0	-1,67
<b>6</b>	15,6	15,2	-1,95
<b>9</b>	15,6	12,6	-1,62
<b>12</b>	15,6	15,9	-2,04
<b>100 (<math>\text{CuO}</math>)</b>	15,6	15,6	-2,00

$\Delta n \Rightarrow$  variación media del número de oxidación del cobre.



Los consumos de hidrógeno correspondientes a los perfiles anteriores se recogen en la Tabla III-5, donde se incluye además la variación del número de oxidación del cobre  $\Delta n$ , calculado a partir de dichos consumos. Como puede observarse, para los sistemas de bajo contenido metálico se obtienen valores inferiores al necesario para la reducción completa del cobre divalente, lo que puede deberse a una reducción parcial a cobre monovalente durante la preparación de estos catalizadores, o más probablemente, a la existencia de procesos de reducción a temperatura ambiente, de acuerdo con la pendiente de la línea base de los perfiles de reducción recogidos en la Figura III-25 a temperaturas inferiores a  $100^\circ\text{C}$ .

La estabilidad de la fase de cobre frente a los procesos de oxidación-reducción, se ha estudiado en el sistema  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ . Como puede observarse en la Figura III-26, tras el primer ciclo de oxidación-reducción (b), se obtiene un perfil de reducción a temperaturas aún más bajas que la muestra original (a), acompañado de una disminución en el consumo de hidrógeno, indicando que se favorece la dispersión y por tanto, la interacción del cobre con el soporte de óxido de circonio. Un segundo ciclo de oxidación-reducción, no afecta ya de forma importante al perfil de reducción obtenido (c).

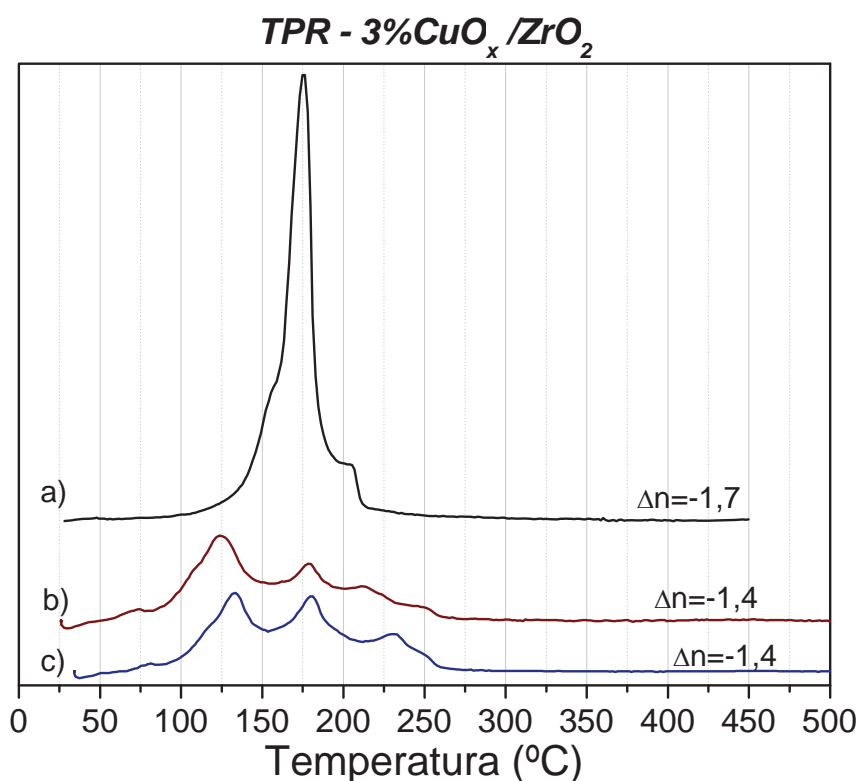


Figura III-26.-Experiencias sucesivas de TPR sobre 300 mg de la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , ( $P=12,7^\circ\text{C}$ ), a) original, b) 1<sup>er</sup> ciclo, c) 2<sup>o</sup> ciclo. Ciclos de oxidación ( $\text{O}_2/\text{Ar}$  3%), reducción ( $\text{H}_2/\text{Ar}$  5%), *in situ*, a  $450^\circ\text{C}$ .

Esa tendencia del CuO a interaccionar y dispersarse en la superficie del soporte de óxido de circonio, se confirma con los resultados de TPR obtenidos con una mezcla física de CuO y  $\text{ZrO}_2$  equivalente a un contenido en cobre del 3%, presentados en la Figura III-27. Como puede observarse, tras el tratamiento de oxidación previo a  $500^\circ\text{C}$ , se observan varios procesos de reducción, uno

a temperaturas en torno a 350°C, correspondiente a la forma de CuO másico, y al menos dos a temperaturas inferiores de especies CuO ya dispersas y en interacción con el soporte de ZrO<sub>2</sub> (perfil a). Tras dos ciclos de oxidación-reducción, todo el cobre presente se reduce a temperaturas inferiores a 300°C (perfiles c y d), indicando que todo el metal se encuentra interaccionando con la superficie del soporte de óxido de circonio. En todos los casos, los consumos de hidrógeno medidos corresponden a la reducción total de Cu<sup>2+</sup> a cobre metálico Cu<sup>0</sup> ( $\Delta n \approx -1,9$ ).

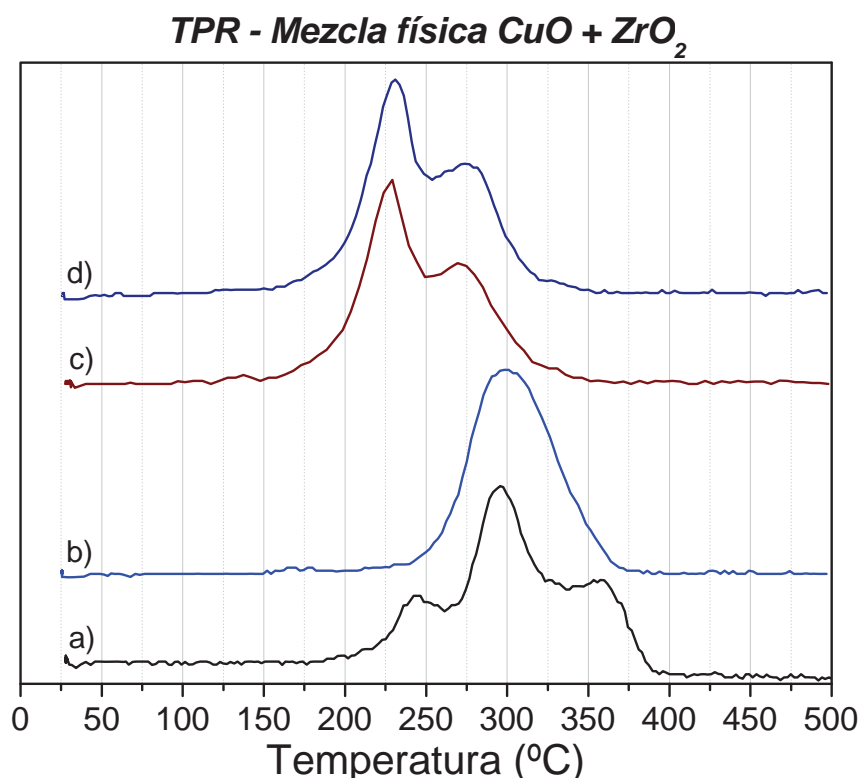
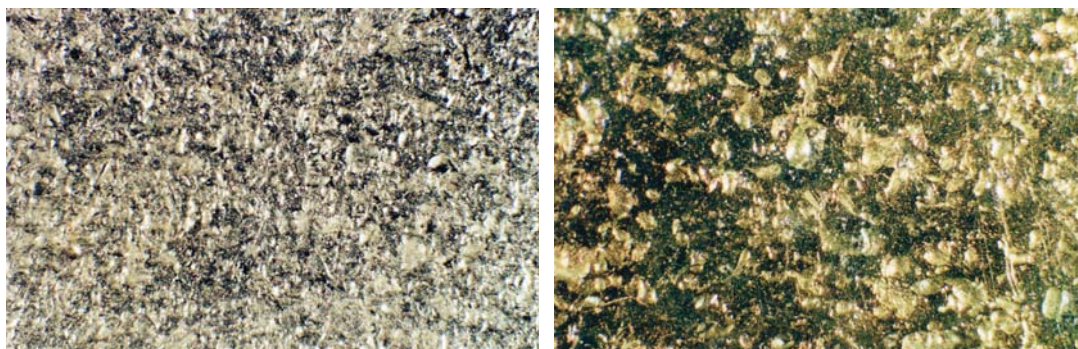


Figura III-27.- Perfiles de ciclos sucesivos de TPR correspondientes a 100,0 mg de CuO + ZrO<sub>2</sub> (3% de cobre), oxidado *in situ* a 500°C, a) 1<sup>er</sup> ciclo, b) 2º ciclo, c) 3<sup>er</sup> ciclo, d) 4º ciclo.

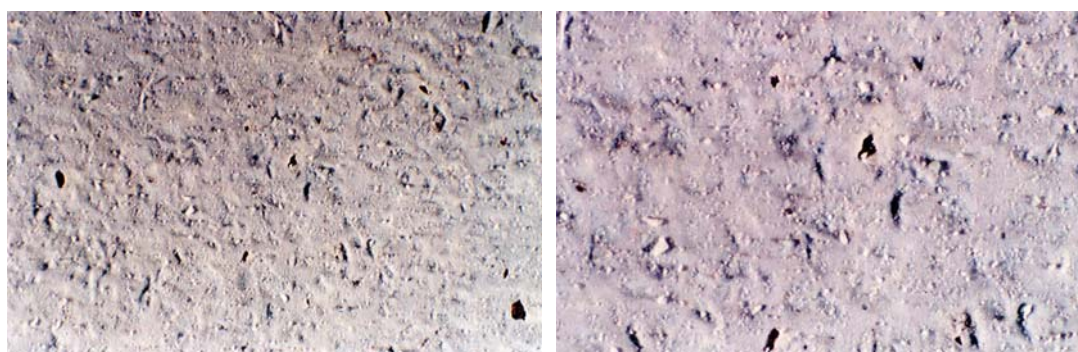
#### III.4. Caracterización del sistema CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>/acero.

Como se ha indicado previamente, se ha preparado una serie de sistemas CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> electrodepositados sobre chapas de acero austenítico 316 (véase Capítulo II), que denominaremos CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>/acero. El soporte metálico de acero se ha tratado con chorro de arena para aumentar su rugosidad superficial y así favorecer la adhesión del catalizador CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>. En la Ilustración III-3 se presentan las fotografías obtenidas mediante microscopía óptica de la chapa de acero tratada antes (izquierda, x25 aumentos), y después (derecha, x50), de ser oxidada en aire a 500°C durante 3 horas, donde puede observarse que la superficie presenta una alta rugosidad y homogeneidad.

En la Ilustración III-4, se recogen dos imágenes ópticas de las muestras ya depositadas sobre las chapas de acero. Como puede observarse, las capas no presentan fisuras, existiendo cierto grado de rugosidad, reflejo del sustrato de acero utilizado. El depósito ha mostrado ser mecánicamente estable durante el manejo experimental.

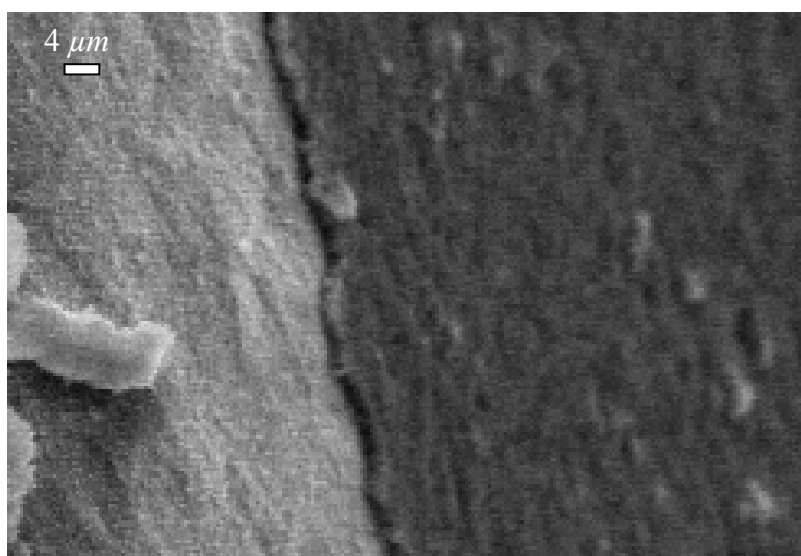


**Ilustración III-3.-** Fotografías ópticas de una chapa de acero sometida a chorro de arena (izquierda, x25 aumentos), y tras su oxidación en aire a 500°C durante 3 horas (derecha, x50).



**Ilustración III-4.-** Fotografías ópticas correspondientes a la muestra 3% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  depositada en chapa de acero. x25 (izquierda), x50 (derecha).

En la Ilustración III-5 se presenta una imagen SEM transversal de una capa de 3% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  de aproximadamente  $2\ \mu\text{m}$  de espesor, depositada sobre acero. En la parte izquierda de la fotografía, con fondo claro se observa la superficie de la chapa metálica y a la derecha, con una tonalidad más oscura, la capa de material catalítico. La capa obtenida muestra un aspecto compacto y homogéneo, sin que se observen grietas, presentando una buena adherencia a la superficie metálica.



**Ilustración III-5.-** Microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de una capa de 3% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  depositada electroforéticamente sobre acero.

Finalmente, en la Figura III-28 se muestra el espectro general XPS del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2/\text{acero}$ , antes (espectro *a*), y después (espectro *b*), de la realización de ensayos de actividad catalítica durante 144 horas (6 días), en ciclos sucesivos desde temperatura ambiente hasta  $500^\circ\text{C}$  (el tipo de ensayo se describe brevemente en el Capítulo II, y en el capítulo siguiente se recogen los resultados obtenidos). En ningún caso se observan señales de fotoemisión procedentes del acero, lo que prueba la buena adhesión y la falta de difusión de especies metálicas desde el sustrato de acero, incluso tras ser sometido a varios ciclos catalíticos.

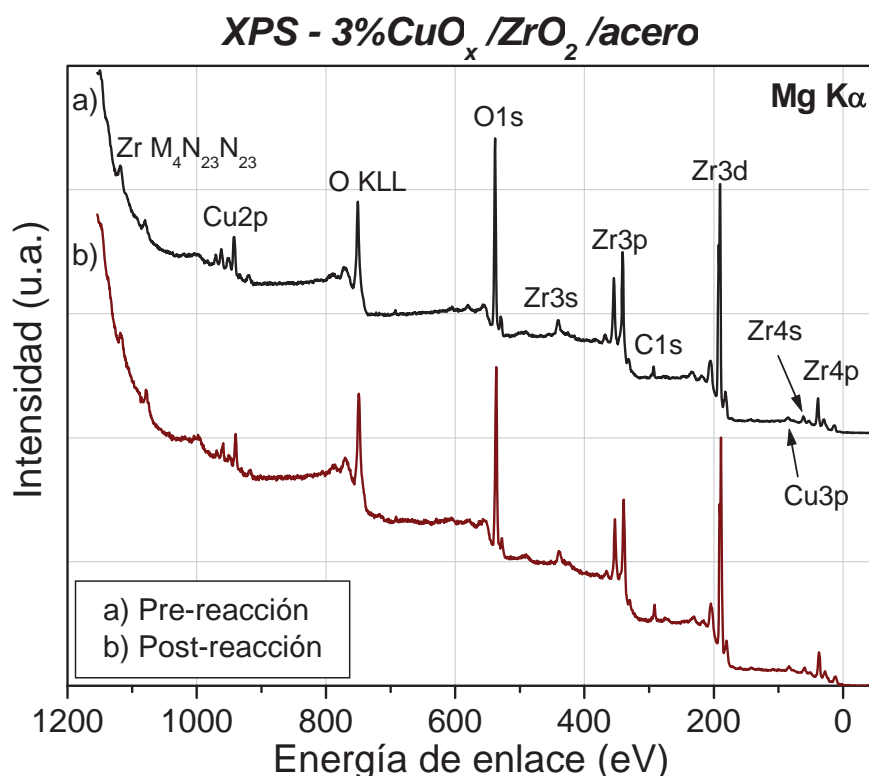


Figura III-28.- Espectros XPS de una muestra 3% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2/\text{acero}$ , antes (*a*), y después (*b*), de ser sometida a ciclos de actividad catalítica durante 6 días.

### III.5. Resumen y Conclusiones.

En el presente capítulo se ha realizado la caracterización fisicoquímica de los sistemas catalíticos  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , utilizados en la presente memoria. El óxido de circonio preparado por hidrólisis forzada de una disolución de cloruro de circonilo, presenta tras su estabilización por calcinación a  $450^\circ\text{C}$  (72 horas), una superficie específica en torno a  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ , estando constituido por partículas esféricas (55 a  $190 \text{ nm}$ ) y alargadas ( $120 \times 45 \text{ nm}$ ), con un diámetro medio de partícula  $\langle d \rangle$ , de  $120 \text{ nm}$ , cristalizado en la fase monoclinica y con mesoporos en su superficie.

La densidad para el óxido de circonio monoclinico es de  $5,7 \text{ g}/\text{cm}^3$ , suponiendo que las partículas son esféricas ( $\langle d \rangle = 120 \text{ nm}$ ), la superficie específica sería de  $8,77 \text{ m}^2/\text{g}$ . Este valor se encuentra muy por debajo del valor experimental aportado por los datos de fisisorción de nitrógeno ( $S_{\text{BET}}$ ), indicativo de que la mayor parte de la superficie es debida a la rugosidad de la superficie y a la existencia de poros (mesoporos  $\varnothing = 2$  a  $50 \text{ nm}$ ), estos últimos, puestos de



manifiesto en las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno por la aparición de ciclos de histéresis de *tipo H1* a valores de  $P/P_0$  superiores a 0,85. En general la forma de estos ciclos se relaciona con la estructura de los mesoporos que los originan, aunque su interpretación es bastante difícil. No obstante, a menudo materiales con una distribución de tamaño de poro estrecha\*, presentan ciclos del *tipo H1* {Rouquerol y col., (1999)}. A temperaturas de calcinación superiores a 300°C aparece un nuevo tipo de poros, que se manifiestan por la aparición de ciclos de histéresis de *tipo H2* a valores  $P/P_0$  comprendidos entre 0,4 y 0,7 aproximadamente. La interpretación de este tipo de ciclos es bastante difícil. En el pasado se atribuía a la diferencia entre los mecanismos de condensación y evaporación que ocurrían en poros con un cuello estrecho y un cuerpo grande, a menudo llamados *poros en forma de botella*, pero actualmente se reconoce que esto no es mas que una simplificación y que el papel de los efectos de la red, han de ser tomados en cuenta {Rouquerol y col., (1999); IUPAC, (1985)}. A mayores temperaturas de calcinación (500-600°C), los ciclos de histéresis tienden a desaparecer, indicativo de la disminución de la porosidad de la muestra.

La preparación de la fase de óxido de cobre sobre el óxido de circonio para obtener los sistemas  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , se ha realizado mediante calcinación a 450°C (3 horas), de las muestras obtenidas por *impregnación por humectación incipiente* y *precipitación homogénea*, obteniéndose en ambos casos valores para las dispersiones de la fase de cobre similares, que van desde un 50% para la muestra con menos contenido en cobre (0,4%), hasta un 2% en la de mayor contenido metálico (12%). No obstante, es significativo el hecho de que la superficie expuesta de la fase de cobre soportada va creciendo, hasta estabilizarse en aproximadamente 3,4 m<sup>2</sup>/g por encima del 6% de contenido en cobre, por lo que es esta magnitud (la superficie expuesta), y no la dispersión, la que suministra de forma más fiel la posible cantidad de centros activos para los procesos catalíticos que se estudian en el Capítulo IV.

Distintas técnicas como la *quimisorción de CO*, la *espectroscopia de fotoelectrones de rayos X* y la *medida del punto isoeléctrico* parecen indicar que en torno a un 5-6% de contenido en cobre, se completa la formación de la monocapa. Es interesante resaltar que para contenidos de hasta el 3%, el óxido de cobre presente en la superficie del catalizador exhibe unas características físicoquímicas diferentes del  $\text{CuO}$  másico, con una marcada mayor reducibilidad, poniendo en evidencia la existencia de interacción con el soporte de óxido de circonio, como revelan los datos de *reducción térmica programada* y *espectroscopia de absorción de rayos X*. Para contenidos superiores al 5-6%, sin embargo, se mantiene constante la dispersión del cobre (~2%), y al menos una parte de este metal aparece como agregados de  $\text{CuO}$  másico, con escasa organización estructural, y sin líneas de difracción en los difractogramas de rayos X, en concordancia con los datos recogidos en la bibliografía {Morterra y col., (1998); Okamoto y Gotoh, (1997)}. De acuerdo con algunos autores, que se basan en medidas de espectroscopia infrarroja {Okamoto y Gotoh, (1997)}, el cobre interaccionaría con la superficie de  $\text{ZrO}_2$  reemplazando a grupos -OH terminales {Morterra y col., (1998)}. Estos resultados podrían explicarse aceptando que estas especies Zr-O-Cu superficial-

---

\* Muchos de los materiales que presentan este tipo de histéresis *H1* son porosos y aglomerados (conjuntos de partículas rígidamente unidas), y materiales constituidos por esferas uniformemente dispuestas en una estructura ordenada y compacta.

les, mayoritarias para bajos contenidos en cobre, favorecen, la formación de una fase dispersa y de baja temperatura de reducción de este metal.

Por último, la deposición del sistema catalítico  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  sobre chapas metálicas de acero austenítico 316, mediante el método de *deposición electroforética (EPD)*, da lugar a unas muestras bien adheridas y resistentes a la manipulación en el laboratorio, con características fisicoquímicas idénticas a las del sistema en polvo original, sin que se detecte difusión de especies metálicas del sustrato de acero, incluso tras tratamientos térmicos sucesivos de hasta  $500^\circ\text{C}$  durante 144 horas.

A la vista de estos resultados se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- 1<sup>a</sup>. El *óxido de circonio* preparado se encuentra cristalizado en el sistema *monoclínico* y presenta una *superficie rugosa* y con *mesoporos*, que colapsan mayoritariamente tras un tratamiento térmico a  $450^\circ\text{C}$ . A temperaturas de calcinación intermedias (entre  $300$  y  $600^\circ\text{C}$ ), aparecen otras estructuras porosas como pueden ser entre otras, *poros en forma de botella*. La superficie específica del material se debe en gran medida a la alta porosidad y rugosidad de las partículas.
- 2<sup>a</sup>. El *óxido de circonio* está constituido por partículas aproximadamente esféricas ( $\varnothing = 55\text{-}190\text{ nm}$ ), y en menor medida por partículas alargadas de aproximadamente  $120\text{ nm}$  y  $45\text{ nm}$  de semieje mayor y menor respectivamente. En conjunto presentan un diámetro medio de  $120\text{ nm}$ .
- 3<sup>a</sup>. Las distintas muestras  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  obtenidas, presentan idéntica morfología y distribución de tamaños de partícula que el *óxido de circonio* utilizado como soporte, encontrándose el cobre tras el tratamiento de calcinación a  $450^\circ\text{C}$  mayoritariamente como  $\text{Cu}^{2+}$ .
- 4<sup>a</sup>. El cobre interacciona con la superficie de *óxido de circonio*, reemplazando a grupos  $-\text{OH}$  terminales, lo que origina una alta dispersión de la fase de cobre soportada. Como resultado de la interacción entre el  $\text{ZrO}_2$  y la fase de cobre, éste último muestra un mayor poder oxidante (mayor reducibilidad), que el *óxido de cobre másico*. Con porcentajes de cobre superiores al 4-5%, comienza a formarse sobre la superficie de  $\text{ZrO}_2$  agregados microcristalinos de  $\text{CuO}$ , con escasa organización estructural.
- 5<sup>a</sup>. Es posible preparar de forma efectiva mediante deposición electroforética, muestras de  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  depositadas sobre acero, obteniéndose depósitos homogéneos y de espesor controlable, sin que el material sufra alteración en su composición o características morfológicas durante el proceso catalítico estudiado.

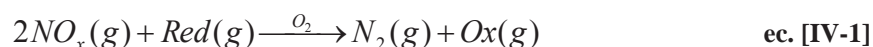




## Capítulo IV. Actividad catalítica de los sistemas $\text{ZrO}_2$ y $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ en los procesos de eliminación de óxidos de nitrógeno.

### IV.1. Introducción.

Como se ha indicado previamente en el Capítulo I, los óxidos de nitrógeno son contaminantes atmosféricos muy agresivos, por lo que su eliminación constituye en la actualidad una prioridad en la política medioambiental de los países industrializados. Entre los distintos procedimientos químicos para la eliminación de estos óxidos,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  fundamentalmente, que suelen formularse conjuntamente como  $\text{NO}_x$ , el más utilizado en la actualidad en emisiones procedentes de fuentes estacionarias es el proceso denominado *reducción catalítica selectiva* o SCR “*Selective Catalytic Reduction*”, proceso que puede esquematizarse con la siguiente ecuación global:

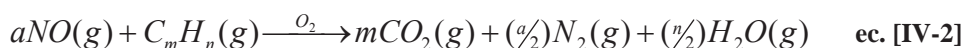


donde *Red* representa un agente reductor, compuesto añadido o ya presente en los gases de emisión y *Ox* es la forma oxidada del mismo. Debido a la naturaleza de la mezcla gaseosa emitida en los procesos de combustión, el contenido en oxígeno es habitualmente superior al 10%, por lo que este proceso de reducción de  $\text{NO}$  se realiza en una atmósfera fuertemente oxidante, lo que pone de manifiesto la dificultad del proceso desde un punto de vista químico. En estas condiciones el papel del catalizador consiste precisamente en favorecer la reacción entre el reductor y el  $\text{NO}$  frente a la reacción directa entre el reductor y el oxígeno molecular presente en la mezcla, de ahí el apelativo de reducción selectiva de  $\text{NO}$ . Aunque en la bibliografía se ha propuesto un número muy elevado de reductores útiles en el proceso SCR {Pârvulescu y col., (1998); Montreuil y Shelef, (1992); Shelef, (1995); Bosch y Janssen, (1988)}, el amoníaco ( $\text{NH}_3$ -SCR), es el reductor más ampliamente utilizado para el tratamiento de emisiones en diversos tipos de industrias,

como plantas de ácido nítrico, incineradores de residuos sólidos, centrales térmicas, turbinas de gas, etc. (véase Capítulo I).

El principal problema que plantea la utilización del amoníaco como reductor es sin duda su toxicidad, por lo que, en los últimos años se han realizado numerosos estudios dirigidos a conseguir sistemas catalíticos con alta eficacia en el proceso SCR, utilizando como reductores hidrocarburos y otros compuestos orgánicos, proceso denominado HC-SCR "*Hydrocarbon-SCR*". Se ha estudiado un gran número de hidrocarburos, desde el más simple como el metano, hasta moléculas más complejas presentes en combustibles para motores *diesel* como *n*-hexadecano (cetano), y otros compuestos procedentes de gasóleos, además de una amplia variedad de parafinas, olefinas y compuestos orgánicos oxigenados de muy diversa masa molecular<sup>{Montreuil y Shelef, (1992)}</sup>, destacando de entre todos ellos los hidrocarburos  $C_3$  y  $C_4$ <sup>{Shelef, (1995)}</sup>. El uso de metano como reductor es especialmente interesante, debido a su cada vez más amplia utilización como combustible, a pesar de lo cual su elevada inercia química constituye una dificultad importante para su uso, por lo que en la bibliografía sólo se describen algunos sistemas activos, basados entre otros en Co o Cu<sup>{Fokema y Ying, (2001)}</sup>.

En éste capítulo se presentan los resultados catalíticos correspondientes a los procesos de reducción catalítica de NO sobre el sistema  $CuO_x/ZrO_2$ , con tres hidrocarburos diferentes: metano, propano y propeno, elegidos por su diferente reactividad química y por su fácil disponibilidad comercial. En dichos procesos catalíticos se pretende la reducción de los óxidos de nitrógeno a nitrógeno elemental mediante su reacción con el hidrocarburo presente en la mezcla gaseosa. En ausencia de otras reacciones colaterales, que darían lugar a productos no deseados como CO,  $N_2O$ , etc., la reacción global puede formularse como<sup>{Shelef, (1995)}</sup>:



donde los coeficientes estequiométricos  $a$ ,  $m$  y  $n$  están relacionados mediante la expresión  $a=2m+n/2$ . De esta forma, el coeficiente  $a$  toma el valor 4 para metano, 9 para propeno y 10 cuando se usa propano como agente reductor. En la práctica, debido a la existencia de reacciones colaterales, el proceso no suele ajustarse a esta estequiometría, por lo que es necesario considerar la *selectividad* de dicho proceso en función de los productos de interés. La reacción competitiva más importante que tiene lugar es la combustión directa del hidrocarburo con oxígeno:



En este trabajo, y con el fin de mostrar de una forma clara las propiedades catalíticas del sistema estudiado, se ha hecho uso de algunas de las selectividades siguientes:

- ✓ Selectividad en la conversión de NO a  $N_2$ , que da cuenta de las posibles reacciones colaterales de conversión de este reactivo a productos como  $N_2O$ ,  $NO_2$ , etc.

- ✓ Selectividad en la conversión del hidrocarburo a  $\text{CO}_2$ , frente a la posible aparición de subproductos colaterales como  $\text{CO}$ , hidrocarburos parcialmente oxigenados, etc.
- ✓ Selectividad del proceso SCR como consecuencia de la reacción competitiva del hidrocarburo con el oxígeno (*combustión directa*), o con el  $\text{NO}$  (*reducción de  $\text{NO}$* ).

Aunque el principal objetivo que se ha perseguido es el estudio del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en el proceso HC-SCR, se ha estudiado igualmente la actividad catalítica de dichos sistemas en distintas reacciones de eliminación de  $\text{NO}$ , presentando por separado los resultados de actividad obtenidos respectivamente en los procesos de *descomposición catalítica* (CD), *reducción catalítica* (HC-CR) y *reducción catalítica selectiva* (HC-SCR). El primero de ellos consiste en la conversión de  $\text{NO}$  en  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  en ausencia de un agente reductor. La reducción catalítica se refiere a la eliminación de  $\text{NO}$  con un agente reductor en ausencia de oxígeno. El último proceso se refiere a la reacción de reducción de  $\text{NO}$  en un medio oxidante. Dentro del análisis se ha estudiado tanto la actividad del soporte  $\text{ZrO}_2$  como la del sistema catalítico  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con distintos contenidos en cobre, con el fin de aclarar el papel que juega cada componente (soporte y fase activa). En todos los casos, las medidas experimentales se han realizado utilizando 300,0 mg de catalizador. Atendiendo al valor de densidad teórica para el óxido de circonio monoclinico,  $\rho=5,68 \text{ g/cm}^3$ , el volumen ocupado por esta cantidad de catalizador es de 0,053  $\text{cm}^3$ . Con el flujo utilizado de 100 mL/min, estos valores corresponden con una velocidad espacial en torno a 115.000  $\text{h}^{-1}$ . No obstante, el volumen real sin compactar, ocupado por los 300,0 mg de catalizador es de unos 0,21 mL, lo que corresponde a una velocidad espacial aparente de aproximadamente 30.000  $\text{h}^{-1}$ .

En el estudio de los procesos HC-CR y HC-SCR, se ha trabajado con un exceso de hidrocarburo y oxígeno (en su caso), empleándose 1.000 ppm de  $\text{NO}$  y 2.500 ppm de hidrocarburo. La elección de la concentración de  $\text{NO}$  se ha realizado teniendo en cuenta que el valor sea próximo al encontrado en emisiones industriales, a pesar de la gran diversidad de concentraciones que dependen de las características de la instalación y del combustible utilizado<sup>{Bosch y Janssen, (1988)}</sup>. La concentración de hidrocarburo ha sido superior a la cantidad estequiométrica necesaria (10, 25 y 22,5 veces mayor para metano, propano y propeno respectivamente, Tabla IV-1), con el fin de obtener conversiones de  $\text{NO}$  aceptables, ya que como es conocido, el exceso de reductor mejora la conversión de  $\text{NO}$  en este tipo de procesos<sup>{Bosch y Janssen, (1988); Shelef, (1995)}</sup>. La concentración de oxígeno empleada en todos los casos ha sido del 3% (en volumen), pues en los primeros estudios, en los cuales se ha medido la actividad de la reacción  $\text{CH}_4$ -SCR con concentraciones de oxígeno del 1 al 5%, se comprobó que la actividad SCR, aunque aumenta con la concentración de oxígeno, alcanza un valor constante a partir de un 3%. Este valor supone trabajar con un exceso de oxígeno respecto de la cantidad estequiométrica necesaria para la combustión total del hidrocarburo utilizado de 6; 2,4 y 2,7 para las reacciones con metano, propano y propeno respectivamente (Tabla IV-1).

Tabla IV-1.-Relaciones estequiométricas  $\text{NO}:\text{C}_m\text{H}_n$  y  $\text{C}_m\text{H}_n:\text{O}_2$ , para las reacciones de reducción catalítica de NO y de combustión del hidrocarburo, junto con el exceso de reactivo empleado en las condiciones experimentales ( $\text{exp}=1.000 \text{ ppm NO}$ ,  $2.500 \text{ ppm C}_m\text{H}_n$ ,  $30.000 \text{ ppm O}_2$ ).

Hidrocarburo	$\text{NO}:\text{C}_m\text{H}_n$ ec. [IV-2]	Exceso de $\text{C}_m\text{H}_n$ (exp.)	$\text{C}_m\text{H}_n:\text{O}_2$ ec. [IV-3]	Exceso de $\text{O}_2$ (exp.)
$\text{CH}_4$	4:1	10	1:2	6
$\text{C}_3\text{H}_8$	10:1	25	1:5	2,4
$\text{C}_3\text{H}_6$	9:1	22,5	1:4,5	2,7

Tal y como se ha descrito en el Capítulo II, la cuantificación de los reactivos y los productos de las diferentes reacciones estudiadas, se ha realizado mediante cromatografía de gases. La principal dificultad en el estudio de esta reacción ha sido la cuantificación del  $\text{N}_2$  formado como producto de la reacción de reducción del NO. En la Figura IV-1, se presentan a título de ejemplo los cromatogramas típicos obtenidos en la reacción de NO y metano en presencia y ausencia de oxígeno, en las condiciones experimentales indicadas y con un catalizador  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con un contenido en cobre del 3%.

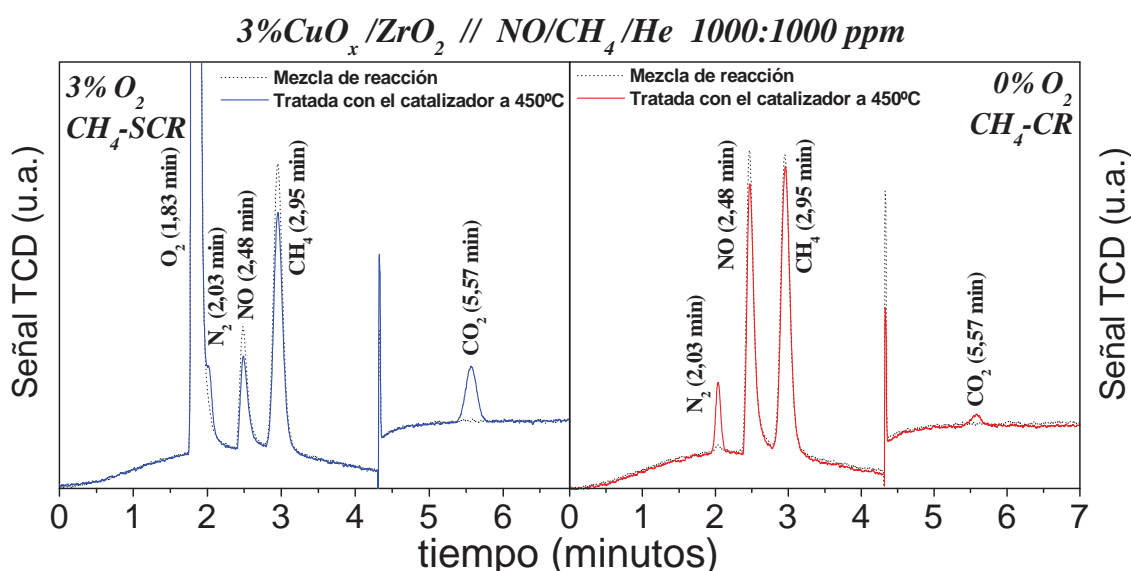


Figura IV-1.- Cromatogramas típicos obtenidos para la reacción  $\text{CH}_4\text{-SCR}$  (izquierda), y  $\text{CH}_4\text{-CR}$  (derecha), sobre la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

En ambos casos se observan los picos cromatográficos correspondientes a los reactivos NO,  $\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2$  (línea de puntos), y la variación de intensidad de dichos picos al pasar la mezcla gaseosa por el lecho catalítico a  $450^\circ\text{C}$  (línea continua). Como productos de la reacción se detecta  $\text{H}_2\text{O}$  (no mostrada en la Figura IV-1),  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ . En el caso de este último, y en presencia de oxígeno, su pico cromatográfico aparece como un hombro (centrado a 2,03 minutos), del pico mucho más intenso de  $\text{O}_2$  (1,83 minutos), lo que en la práctica impide su cuantificación con la suficiente precisión. El uso de la espectrometría de masas como sistema de detección tampoco permite solventar este problema, ya que como es conocido, en presencia de nitrógeno y oxígeno, el propio filamento del espectrómetro genera NO en el interior de la cámara de medida, lo que impide su uso para la determinación cuantitativa de los productos de reacción, por lo que se ha utilizado de forma puntual para la detección cualitativa de algunos

productos de reacción ( $NO_2$ ,  $N_2O$  y  $HCN$ ). Por todo ello la conversión y la selectividad se ha calculado a partir de la disminución del pico cromatográfico correspondiente al  $NO$  (véase Capítulo II).

A continuación, se presenta en primer lugar el estudio de la actividad catalítica de los sistemas en polvo  $ZrO_2$  y  $CuO_x/ZrO_2$  en los distintos procesos de eliminación de  $NO$  mencionados anteriormente (CD, HC-CR, HC-SCR). El estudio de estos sistemas se ha completado con el análisis de la estabilidad en distintas condiciones, fundamentalmente en presencia de agua en la mezcla gaseosa y para tiempos de reacción prolongados, valorándose el grado de reversibilidad de dichos efectos. Igualmente se han realizado algunas medidas acerca del efecto que ejerce la concentración inicial de los distintos reactivos sobre la actividad catalítica. Para concluir el estudio, se presentan los resultados obtenidos con el sistema  $CuO_x/ZrO_2$  depositado sobre láminas de acero austenítico (véase Capítulo II), tanto a escala de laboratorio, como a escala de planta piloto en un reactor prototipo de reflujo, desarrollado en el curso del presente trabajo.

#### *IV.2. Estudio de la actividad catalítica de los sistemas $ZrO_2$ y $CuO_x/ZrO_2$ .*

Como se ha indicado previamente en el Capítulo I, entre la gran cantidad de sistemas estudiados en la bibliografía para la optimización de la reacción de reducción catalítica de  $NO$  con hidrocarburos sencillos, los basados en cobre presentan un especial interés, ya que junto a su bajo coste económico, su relativamente alta actividad como catalizadores de oxidación podría favorecer la actividad de reductores que, como el metano, presentan una alta inercia química. En el presente trabajo se ha estudiado la actividad catalítica del óxido  $ZrO_2$ , así como de distintos sistemas  $CuO_x/ZrO_2$ , preparados por *humectación incipiente (hi)*, y *precipitación homogénea (pph)*, con contenidos en cobre variables de 0,4 a 12,% en masa de metal (véase Capítulo II). Las características de estas muestras así como la nomenclatura utilizada para su identificación, se recogen en la Tabla IV-2.

**Tabla IV-2.- Relación de muestras del sistema  $CuO_x/ZrO_2$  preparadas mediante *pph* y *hi*.**

<i>Muestra</i>	<i>[Cu] (%)</i>	<i>Preparación</i>
<b>0,4%<math>CuO_x/ZrO_2</math></b>	0,4	pph
<b>2,8%<math>CuO_x/ZrO_2</math></b>	2,8	pph
<b>1%<math>CuO_x/ZrO_2</math></b>	1	hi
<b>3%<math>CuO_x/ZrO_2</math></b>	3	hi
<b>6%<math>CuO_x/ZrO_2</math></b>	6	hi
<b>9%<math>CuO_x/ZrO_2</math></b>	9	hi
<b>12%<math>CuO_x/ZrO_2</math></b>	12	hi

El estudio más exhaustivo se ha realizado sobre el sistema  $CuO_x/ZrO_2$  con un contenido en metal del 3% (muestra 3% $CuO_x/ZrO_2$ ), concentración que corresponde aproximadamente con la necesaria para cubrir toda la superficie de  $ZrO_2$  con una monocapa de  $CuO$ , y en el que las especies aisladas de cobre prevalecen frente a la formación de agregados de  $CuO$  {Shimokawabe y col., (1990)}, (véase el capítulo anterior). Este porcentaje se encuentra dentro del intervalo

de concentración utilizado con frecuencia en la bibliografía (1 al 5%), para este tipo de sistemas<sup>{Okamoto y col., (1997); Okamoto y col., (1998); Okamoto y Gotoh, (1997); Shimokawabe y col., (1990); Takezawa, y col., (1987)}</sup>. Esta muestra ha sido igualmente la escogida para el estudio de la deposición electroforética del catalizador en soporte metálico.

#### IV.2.1. Descomposición Catalítica de NO.

La descomposición de los óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$  en sus elementos,  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , es un proceso termodinámicamente favorecido a temperatura ambiente, e incluso a temperaturas tan altas como  $800^\circ\text{C}$  (Capítulo I). Sin embargo, cinéticamente esta muy desfavorecido, por lo que se hace imprescindible el uso de catalizadores para aumentar la velocidad de reacción (*descomposición catalítica*). Hasta la fecha, los sistemas a base de zeolitas intercambiadas con cobre, son los mejores catalizadores para este proceso (en particular Cu-ZSM-5<sup>{Tabata y col., (1994); Iwamoto y Hamada, (1991)}</sup>), sin embargo, tiene importantes desventajas de cara a su aplicación práctica (inhibición por la presencia de oxígeno, elevada temperatura de trabajo ( $\approx 600^\circ\text{C}$ ), baja conversión en comparación con otros procesos, etc.)<sup>{Shelef, (1995); Li y Hall, (1991); Pârvulescu y col., (1998)}</sup>.

Con el fin de analizar la actividad de nuestros sistemas catalíticos en esta reacción, se han realizado una serie de estudios previos, tanto en presencia como en ausencia de oxígeno, sobre los sistemas  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ . En la Figura IV-2, se presentan los resultados obtenidos sobre el soporte de óxido de circonio, utilizando una mezcla reactiva con 1.000 ppm de NO en He, y otra en la que se ha añadido un 3% de oxígeno.

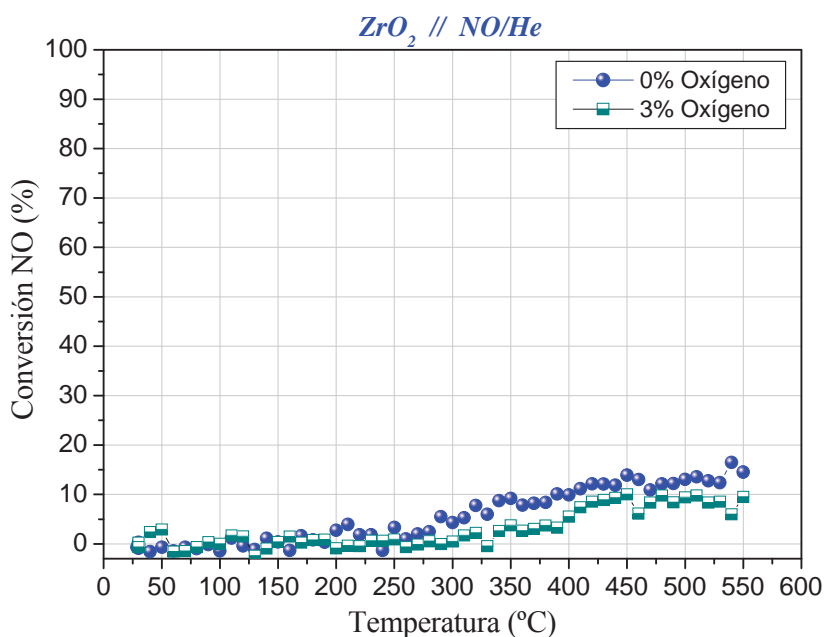


Figura IV-2.-Conversión de NO en condiciones de descomposición catalítica, en función de la temperatura, para el sistema  $\text{ZrO}_2$ .

Como puede observarse, los valores de conversión de NO son bajos en todo el intervalo de temperatura estudiado, con valores máximos de conversión de NO de un 10% a temperaturas en torno a  $550^\circ\text{C}$ . En ningún caso se detectó la formación de producto de reacción alguno, probablemente por estar éstos en concentraciones inferiores a los límites de detección del catarómetro utilizado.



como detector. Por tanto puede concluirse que el soporte  $\text{ZrO}_2$  utilizado presenta muy baja actividad en esta reacción, y el oxígeno no parece influir en el proceso.

Los resultados obtenidos en la reacción de descomposición de NO con el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  se recogen en la Figura IV-3, donde se presentan los valores de conversión de NO utilizando una mezcla gaseosa de 1.000 ppm de NO y en su caso, un 3% de oxígeno, en helio como gas diluyente.

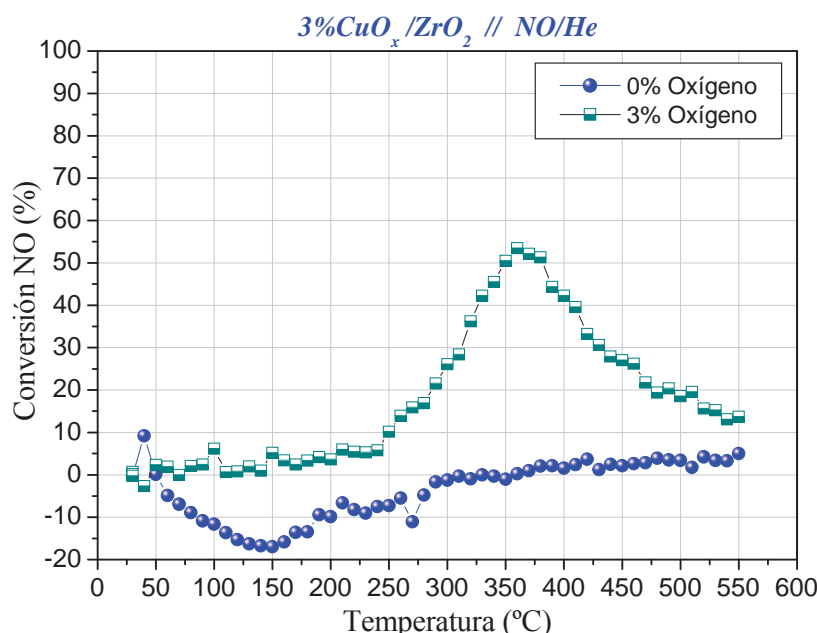


Figura IV-3.- Conversión de NO en condiciones de descomposición catalítica, en función de la temperatura, para el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

Como puede observarse, en ausencia de oxígeno, el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  no presenta actividad catalítica apreciable en la reacción de descomposición catalítica. Las variaciones observadas en torno a un  $\pm 10\%$  en la conversión de NO, fundamentalmente a temperaturas bajas, y que en ningún caso van acompañadas de la formación de producto de reacción alguno, pueden atribuirse a la existencia de procesos de adsorción-desorción de NO en el sistema estudiado. Sin embargo, en presencia de un 3% de oxígeno en la mezcla reactiva, el comportamiento del sistema estudiado es completamente diferente al anterior, obteniendo en este caso valores de conversión de NO en torno al 50% a temperaturas del orden de 350-380°C. El análisis de los productos de reacción por cromatografía de gases y espectrometría de masas, ha permitido descartar la formación de  $\text{N}_2^*$ , detectándose sin embargo la formación de  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$  ( $m/q$  46 y 44, respectivamente, Figura IV-4), que sería consistente con la dismutación de NO {Chao y Lunsford, (1971); Kasai y Bishop, (1972)}, a través de las reacciones:



\* Hay que recordar que generalmente los catalizadores activos en la descomposición catalítica son desactivados por el oxígeno (Capítulo I).

Dada la inactividad del soporte  $\text{ZrO}_2$ , así como del propio  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en ausencia de oxígeno, el papel de este reactivo en la mencionada reacción de dismutación podría estar relacionado con un efecto promotor en la quimisorción de NO, observado por nosotros en el soporte (Capítulo V), y por otros autores en diversos óxidos metálicos<sup>{Centi y Perathoner, (1995)}</sup>, y en zeolitas<sup>{Chao y Lunsford, (1971); Kasai y Bishop (1972)}</sup>.

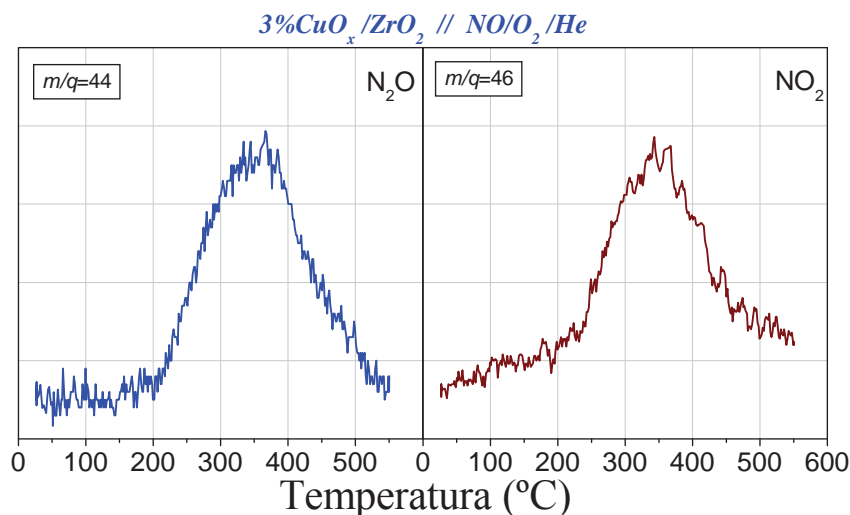


Figura IV-4.- Señales  $m/q=44$  y  $46$  para la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , en condiciones de descomposición catalítica de NO en presencia de oxígeno (3%).

En resumen, tanto el sistema catalítico  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , como el soporte  $\text{ZrO}_2$ , son inactivos en el proceso de descomposición catalítica de NO tanto en ausencia como en presencia de oxígeno. No obstante, en estas últimas condiciones el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  es activo en la reacción de dismutación de NO a  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , a temperaturas entre los  $250$  y  $450^\circ\text{C}$ .

#### IV.2.2. Reducción Catalítica de NO con hidrocarburos.

A pesar de que en condiciones reales, las emisiones de NO suelen tener un alto contenido en oxígeno, el estudio de la reacción de reducción en ausencia de este gas oxidante tiene interés especial para ayudar a comprender el proceso HC-SCR.

Al igual que en el estudio de la reacción de descomposición de NO, además del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , se ha estudiado la actividad del soporte  $\text{ZrO}_2$  en ausencia del metal, cuyos resultados se presentan en la Figura IV-5, para la reacción de reducción de NO con metano, propano y propeno, respectivamente. En los tres casos se ha utilizado una mezcla en helio compuesta por 1.000 ppm de NO y 2.500 ppm del reductor correspondiente.

Con los tres hidrocarburos se observa una baja actividad catalítica del soporte  $\text{ZrO}_2$ , con valores que a  $550^\circ\text{C}$  se sitúan en torno al 10% de conversión de NO para la reducción con metano, del orden del 20% con propano, y cercanas al 50% cuando se utiliza propeno como gas reductor. Atendiendo a la ecuación [IV-2], se podrían proponer las reacciones de reducción directa de NO con cada uno de los hidrocarburos para explicar los procesos observados:



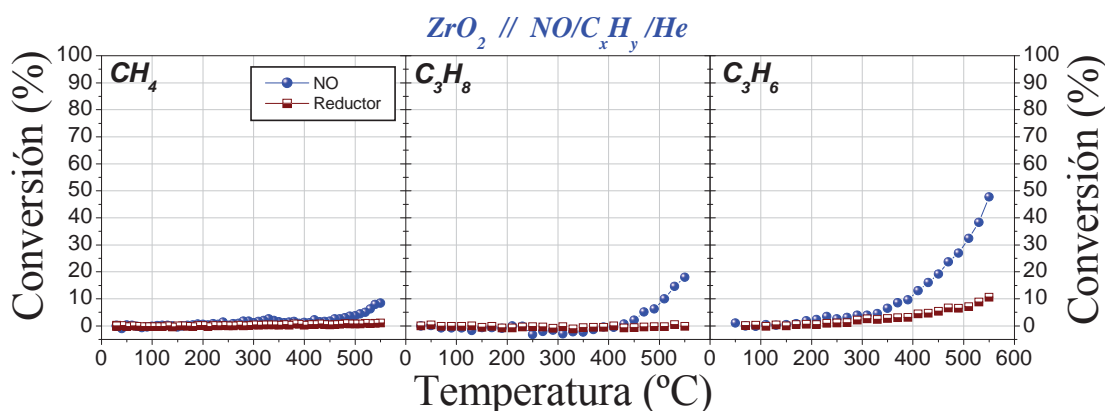
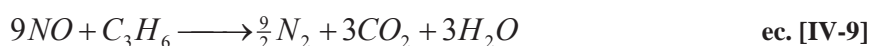
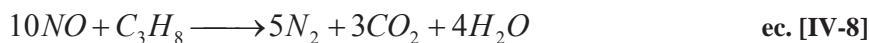


Figura IV-5.- Actividad catalítica del óxido de circonio en la reacción de reducción catalítica de NO con hidrocarburos. Se representa el porcentaje de conversión en función de la temperatura.

En la Figura IV-6 se recogen las concentraciones netas consumidas de cada uno de los reactivos para las tres reacciones estudiadas, divididas en el caso del NO con los respectivos coeficientes estequiométricos (C.E. = 4, 10 y 9 para metano, propano y propeno respectivamente). De esta forma, las curvas deben coincidir si las reacciones que tienen lugar, se ajustan a las indicadas previamente en las ecuaciones [IV-7], [IV-8] y [IV-9]. Conjuntamente con los consumos de los reactivos, aparecen las concentraciones registradas de los productos de reacción  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$ .

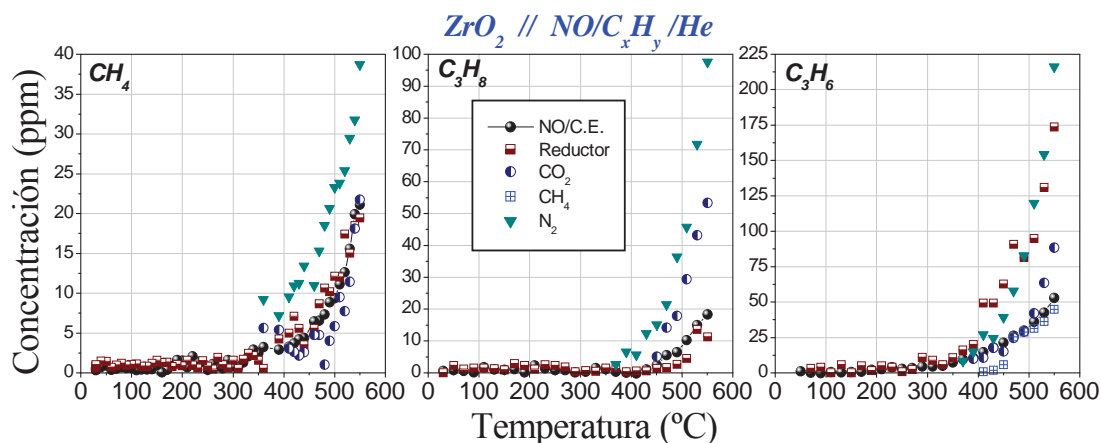


Figura IV-6.- NO e hidrocarburo consumidos durante el proceso de reducción catalítica en  $ZrO_2$ , junto con los productos observados en la reacción. El NO, se encuentra en cada caso dividido por el coeficiente estequiométrico (C.E.), correspondiente.

Como puede observarse, tanto en el caso del metano como del propano, se obtienen curvas similares para NO e hidrocarburo en el intervalo de temperatura estudiado, y la concentración de  $CO_2$  producida se ajusta, dentro de los límites de precisión de la determinación, a la estequiométrica (ecuaciones [IV-7] y [IV-8]). Este no es el caso de la reacción con propeno, en la que el consumo de hidrocarburo es claramente superior al necesario para la reducción obser-

vada del NO. En este caso, la detección de metano, como producto de reacción, junto con la aparición de CO<sub>2</sub> en cantidades inferiores a la estequiométrica (ecuación [IV-9]), pone claramente de manifiesto la existencia de reacciones colaterales de craqueo del hidrocarburo del tipo:



u otras que, además de explicar el exceso de hidrocarburo consumido, está de acuerdo con la deposición de restos carbonosos sobre el soporte de ZrO<sub>2</sub>, y que han sido detectados por espectroscopia infrarroja (Capítulo V).

El estudio de la actividad del sistema CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> en la reacción de *reducción catalítica*, se ha realizado sobre las muestras indicadas en la Tabla IV-2. En todos los casos se ha utilizado una mezcla reactiva compuesta por 1.000 ppm de NO y 2.500 ppm de hidrocarburo, en helio. La Figura IV-7 recoge los resultados de actividad para esta reacción, obtenidos con la muestra de menor contenido en cobre 0,4%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, preparada por el método de precipitación homogénea.

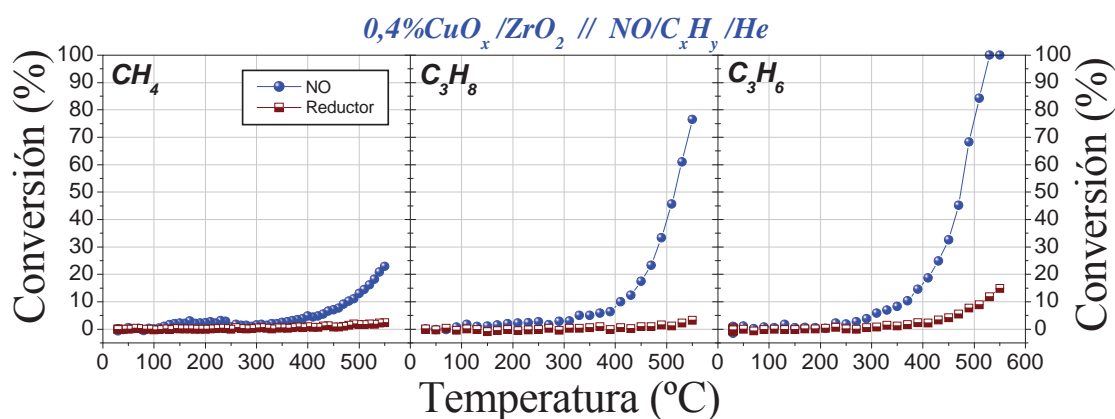


Figura IV-7.- Actividad catalítica de la muestra 0,4%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> en la reacción de reducción catalítica de NO con hidrocarburos.

Esta muestra presenta un comportamiento catalítico similar al del soporte de ZrO<sub>2</sub> (Figura IV-5), aunque con valores de conversión de NO mayores para los tres hidrocarburos empleados. Así, a la temperatura máxima estudiada de 550°C, el metano muestra un valor de conversión cercano al 25%, el propano en torno al 80%, siendo el propeno el más activo, con una conversión total del NO a partir de 525°C aproximadamente.

Las concentraciones de productos y reactivos, recogidos en la Figura IV-8, muestran igualmente un comportamiento similar al del soporte ZrO<sub>2</sub>, con valores próximos al estequiométrico (ecuaciones [IV-7]-[IV-9]) para metano y propano, y un mayor consumo de hidrocarburo y baja producción de CO<sub>2</sub>, en el caso del propeno, donde la concentración de CO<sub>2</sub> debiera ser tres veces la concentración de propeno consumida, según indica la ecuación [IV-9]. Es interesante observar como a temperaturas superiores a 525°C, con valores de conversión de NO del 100% (Figura IV-7), el consumo de propeno continúa aumentando, lo que claramente indica la existencia de procesos colaterales de conversión de este hidrocarburo. Tal y como se indicó anteriormente, este consumo adicional de hidrocarburo puede deberse a reacciones de craqueo del mismo (ec.[IV-10]), de acuerdo con la detección de metano como producto de

reacción, alcanzando aproximadamente 225 ppm a  $550^\circ\text{C}$ , así como a la formación de coque en la superficie del catalizador, detectada mediante espectroscopia infrarroja (Capítulo V).

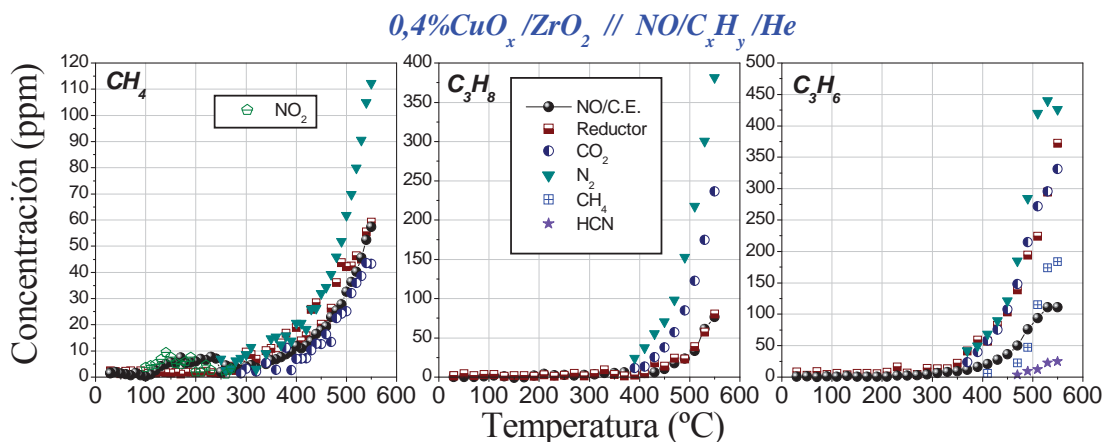
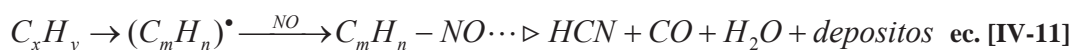


Figura IV-8.- NO e hidrocarburo consumidos durante el proceso de reducción catalítica en  $0,4\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , junto con los productos observados en la reacción.

En los tres casos, se obtiene nitrógeno como producto nitrogenado principal, aunque en el caso del metano se observa también, a temperaturas inferiores a  $300^\circ\text{C}$ , la aparición de  $\text{NO}_2$ , no detectándose la formación de nitrógeno ni consumo de reductor en ese intervalo de temperatura. Por otro lado, en el caso del propeno, se ha detectado también la formación de HCN en el intervalo  $470\text{--}500^\circ\text{C}$  ( $<50$  ppm). Este producto se formaría, de acuerdo con distintas fuentes bibliográficas {Cant y col., (1999); Misono y col., (1997)}, por descomposición de compuestos del tipo R-ONO y R-NO, provenientes a su vez de reacciones secundarias entre fragmentos radicalarios del hidrocarburo y el NO {Misono y col., (1997)}.



Otro de los productos de esta reacción, el CO, podría actuar como reductor del NO en este sistema catalítico {Okamoto y col., (1997); Okamoto y Gotoh, (1997); Okamoto y col., (1998); Zhou y col., (1997)}, con lo cual no sería detectado en la mezcla de reacción.

El aumento del contenido en cobre al 2,8% en masa metálica (muestra *pph*  $2,8\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ ) produce un incremento generalizado de la actividad del catalizador (Figura IV-9), llegándose en los tres casos a conversiones totales de NO a las temperaturas de 500, 488 y  $450^\circ\text{C}$  para metano, propano y propeno respectivamente. De nuevo, en las reacciones con los dos primeros (Figura IV-10), los consumos son muy próximos a la estequiometría del proceso (ecuaciones [IV-7] y [IV-8]), mientras que con propeno se obtienen consumos de hidrocarburo superiores al estequiométrico y baja producción de  $\text{CO}_2$  (ecuación [IV-9]), debido al craqueo térmico de este hidrocarburo.

Nuevamente se observa la formación de trazas de  $\text{NO}_2$  ( $<20$  ppm), en el intervalo  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ , cuando se emplea metano y propano; pequeñas cantidades de HCN (inferiores a 30 ppm), por encima de los  $500^\circ\text{C}$  en el caso de usar propano, y cantidades importantes de este compuesto (225 ppm a  $550^\circ\text{C}$ ), junto con metano ( $<50$  ppm), en el caso de emplear propeno, donde están favorecidas las reacciones colaterales del hidrocarburo.

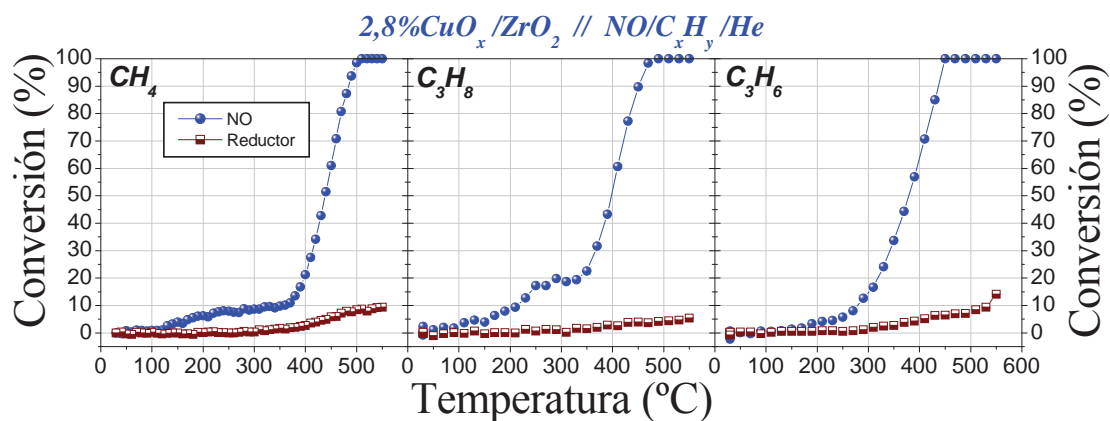


Figura IV-9.- Actividad catalítica de la muestra  $2,8\%CuO_x/ZrO_2$  en la reacción de reducción catalítica de NO con hidrocarburos.

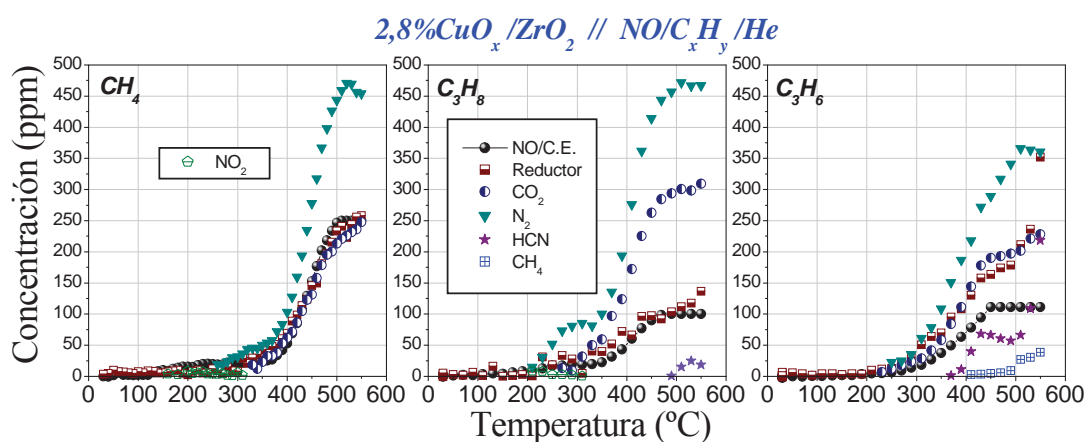


Figura IV-10.- NO e hidrocarburo consumidos durante el proceso de reducción catalítica en  $2,8\%CuO_x/ZrO_2$ , junto con los productos observados en la reacción.

Las muestras preparadas por el método de impregnación por humectación incipiente presentan un comportamiento catalítico similar. En la Figura IV-11 se recoge la actividad para el proceso de reducción catalítica, de la muestra con un contenido en cobre del 1%. La actividad se sitúa entre la de las dos muestras preparadas por precipitación homogénea ya comentadas anteriormente, en relación a su contenido en cobre.

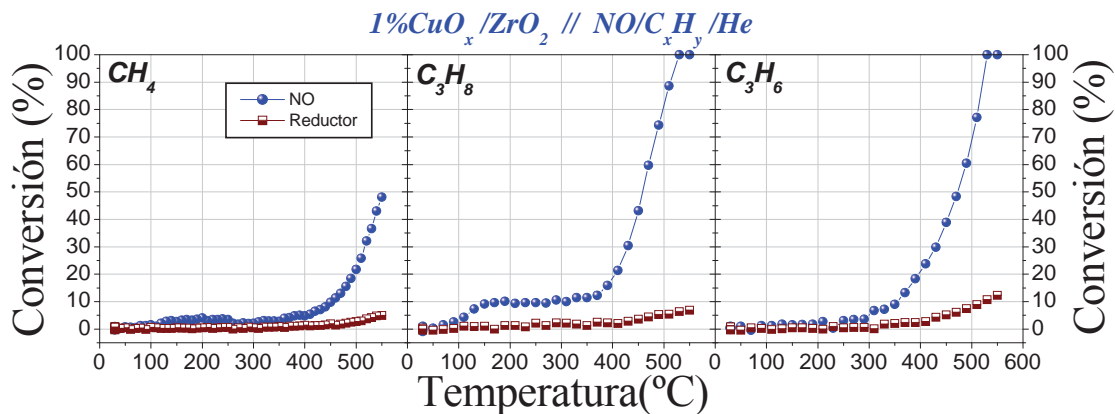


Figura IV-11.- Actividad catalítica de la muestra  $1\%CuO_x/ZrO_2$  en la reacción de reducción catalítica de NO con hidrocarburos.



En este caso, sólo se alcanza una conversión total de NO con el empleo de propano y propeno por encima de  $500^\circ\text{C}$ , llegando a un 50% en el caso del metano. El consumo de los reactivos (Figura IV-12), se ajusta al estequiométrico en el caso de emplear metano, registrándose con propano y propeno conversiones del hidrocarburo superiores a las esperadas desde un punto de vista estequiométrico, junto con una baja producción de  $\text{CO}_2$ .

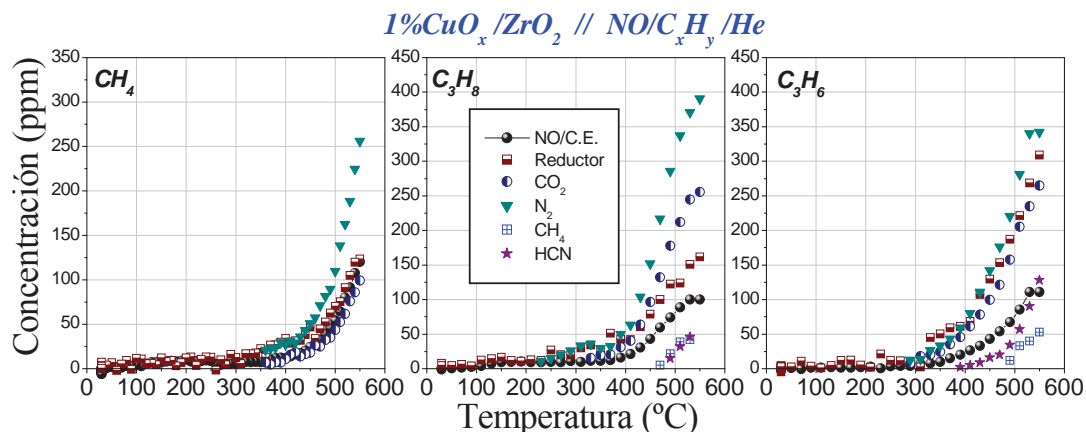


Figura IV-12.- NO e hidrocarburo consumidos durante el proceso de reducción catalítica en  $1\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , junto con los productos observados en la reacción.

En los tres casos se aprecia la aparición de nitrógeno, inferior a la estequiométrica en el caso de emplear propano y propeno, donde también se detecta la formación de metano en el intervalo  $470\text{--}550^\circ\text{C}$  ( $< 60$  ppm en ambos casos) y HCN, que comienza a aparecer a los  $490^\circ\text{C}$  con propano y a los  $390^\circ\text{C}$  con propeno, alcanzándose valores máximos de 45 y 120 ppm respectivamente.

Los resultados de actividad obtenidos con el sistema  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  (Figura IV-13 y Figura IV-14), obtenido por humectación incipiente, presentan algunas diferencias.

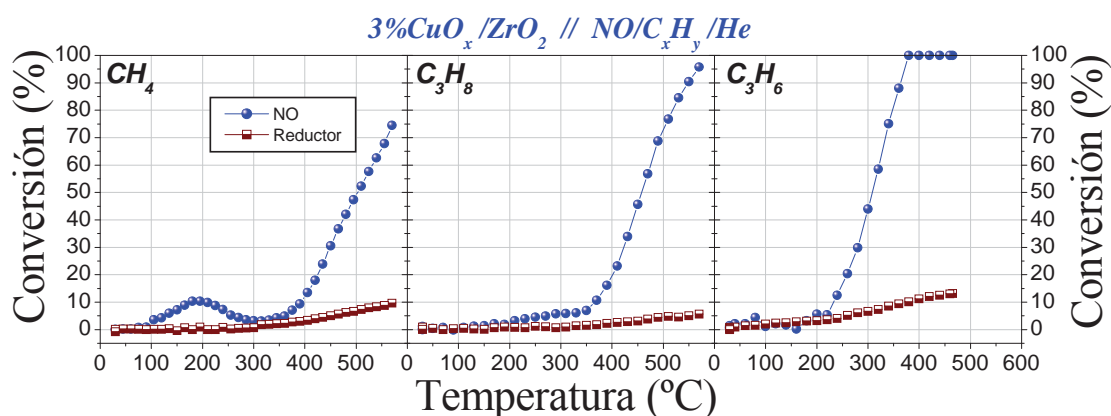


Figura IV-13.- Actividad catalítica de la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en la reacción de reducción catalítica de NO con hidrocarburos.

Así, aunque se observa una actividad y selectividad similar a la obtenida con el sistema análogo  $2,8\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , preparado por precipitación homogénea, no se aprecia la formación de HCN en las reacciones con propeno y propano, y si pequeñas trazas (25 ppm a  $550^\circ\text{C}$ ), con metano. Con la utilización de

propano aparecen igualmente trazas de metano ( $\approx 50$  ppm) a altas temperaturas, al igual que con propeno ( $\approx 70$  ppm), donde además aparecen trazas de  $\text{NO}_2$  (15 ppm), en torno a los  $390^\circ\text{C}$ .

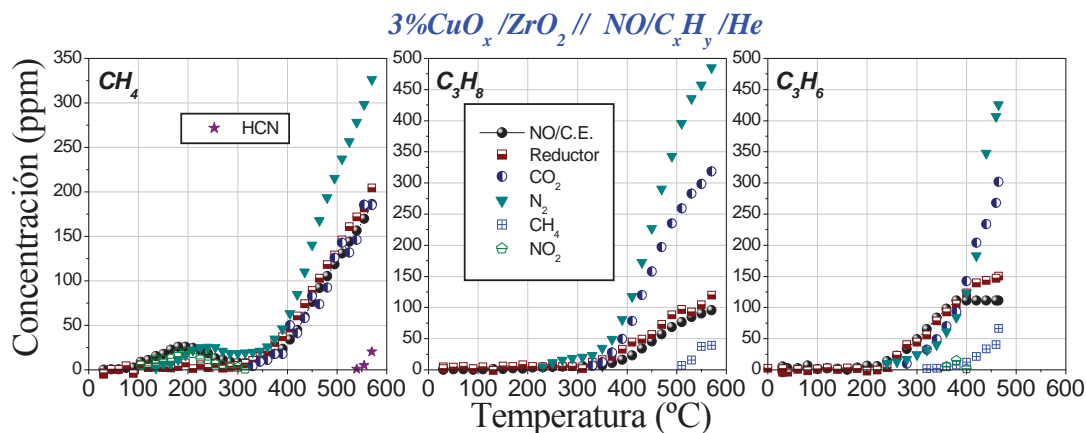


Figura IV-14.- NO e hidrocarburo consumidos durante el proceso de reducción catalítica en  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , junto con los productos observados en la reacción.

La baja selectividad en la formación de  $\text{N}_2$  principalmente en la reacción con propeno, junto con la existencia de reacciones de craqueo del hidrocarburo (que origina la aparición de metano), la ausencia de HCN como producto de reacción y los experimentos realizados con el sistema modelo Cu/grafito por espectroscopia de fotoelectrones (Capítulo VI), parecen sugerir la formación en estas condiciones de coque superficial parcialmente nitrogenado, lo que apoyaría la idea previamente sugerida por otros investigadores<sup>{Li y col., (1995); Hayes y col., (1994)}</sup>, de que estos residuos carbonosos actúan como intermediarios de reacción en el proceso de reducción de NO.

Los resultados correspondientes a los sistemas con un contenido en cobre del 6, 9 y 12% se recogen en la Figura IV-15. La conversión de NO, similar en las tres muestras, es sin embargo superior a la obtenida con la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con metano y propano, e inferior en el caso del propeno. En todas las condiciones, a temperaturas superiores a los  $450\text{--}500^\circ\text{C}$ , se consigue la conversión total de NO.

Las concentraciones consumidas de los reactivos, recogidas en la Figura IV-16 para los tres sistemas catalíticos, muestran que el metano reacciona prácticamente de forma estequiométrica en todo el intervalo de actividad CR observado ( $350\text{--}550^\circ\text{C}$ ), alcanzándose una conversión total de NO en torno a los  $450\text{--}500^\circ\text{C}$ , dependiendo de la muestra. Sin embargo, la detección de HCN ( $\approx 25$  ppm), en la muestra  $9\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , revela que no se puede descartar la posible existencia de reacciones colaterales del metano, aunque en un grado muy pequeño. El consumo de propano, si bien muy cercano al estequiométrico, se aparta algo más que el metano de dichas condiciones, y como puede observarse, con las tres muestras se detectan cantidades superiores de HCN, que en el mayor de los casos alcanza las 70 ppm (muestra del 12% de cobre). No obstante, es el propeno el que muestra un consumo claramente mayor que el estequiométrico, sobre todo a temperaturas superiores a  $450\text{--}500^\circ\text{C}$ , acompañado de la aparición de cantidades importantes de HCN del orden de las 400 ppm a  $550^\circ\text{C}$  en el caso de la muestra del 6% de cobre.

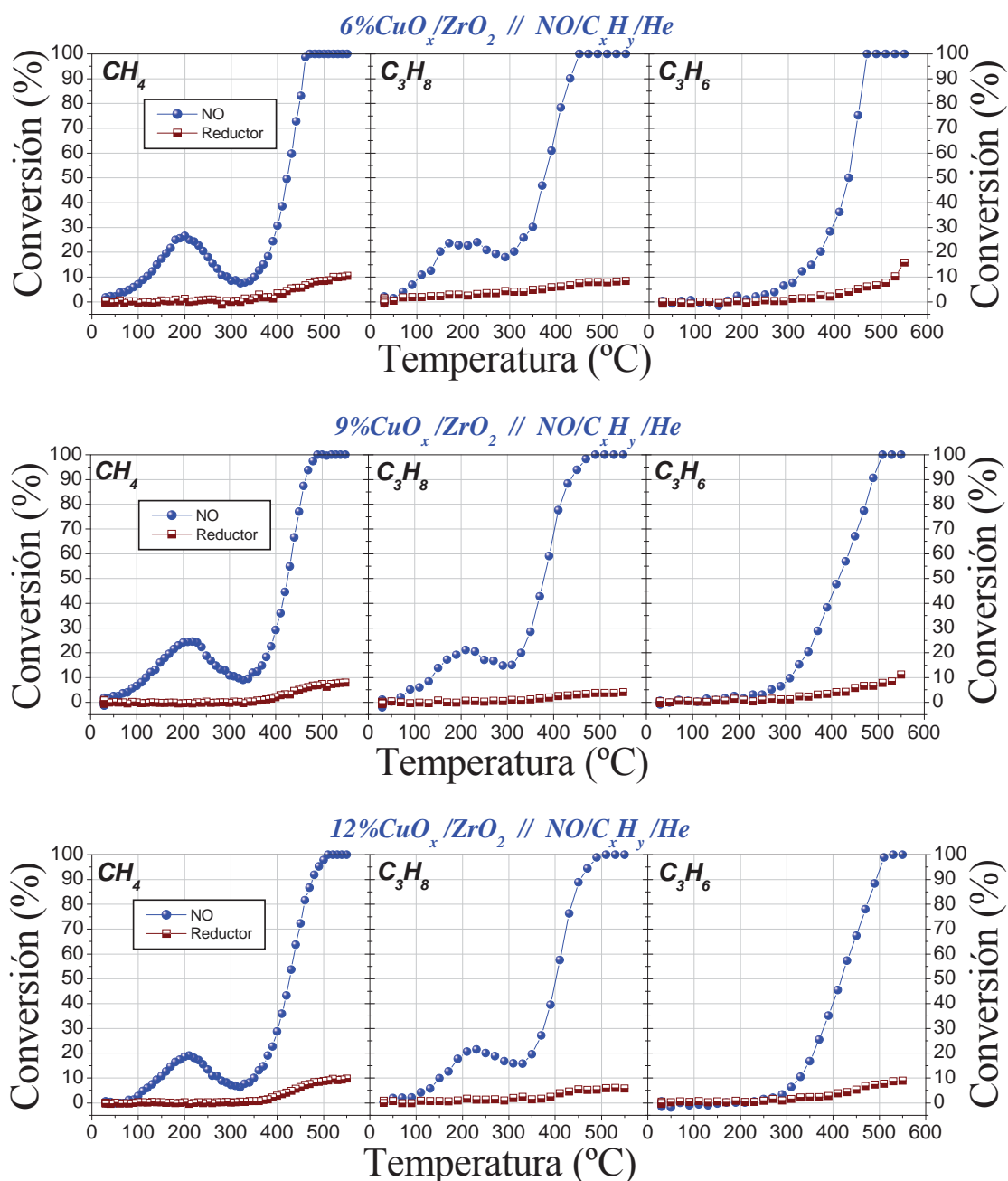


Figura IV-15.- Actividad catalítica del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , con un 6, 9 y 12 % de cobre, en la reacción de reducción catalítica de NO con hidrocarburos.

A pesar de la mayor reactividad del propano, puesta de manifiesto por la mayor extensión de sus reacciones colaterales, únicamente con éste reductor no se observa la formación de  $\text{NO}_2$ , lo que podría ser indicativo de que éste hidrocarburo es capaz de interaccionar o eliminar de forma muy efectiva los centros de oxidación de la superficie catalítica, o especies oxidantes adsorbidas, incluso a temperatura ambiente.

Un hecho significativo es la ausencia de metano entre los productos de reacción con el empleo de propano y propeno, a pesar de la existencia de reacciones de craqueo, puestas de manifiesto por el consumo excesivo de hidrocarburo ( $\text{C}_3$ ), junto con la escasa producción de  $\text{CO}_2$  en relación con la estequiometría de la reacción (ecuación [IV-8] y [IV-9]), lo que podría indicar la formación de otros productos secundarios como pueden ser los depósitos carbonosos

en la superficie del sistema catalítico. Además se observa que la concentración de nitrógeno es en general inferior a la estequiométrica en la mayoría de los casos, y continúa aumentando una vez que se produce la conversión total de NO ( $T > 450-500^{\circ}\text{C}$ ), lo que indicaría la existencia de reacciones colaterales con formación de otros productos como pueden ser HCN en el caso del propeno, o depósitos carbonosos conteniendo nitrógeno en la superficie del catalizador<sup>{Li y col., (1995); Hayes y col., (1994)}</sup>.

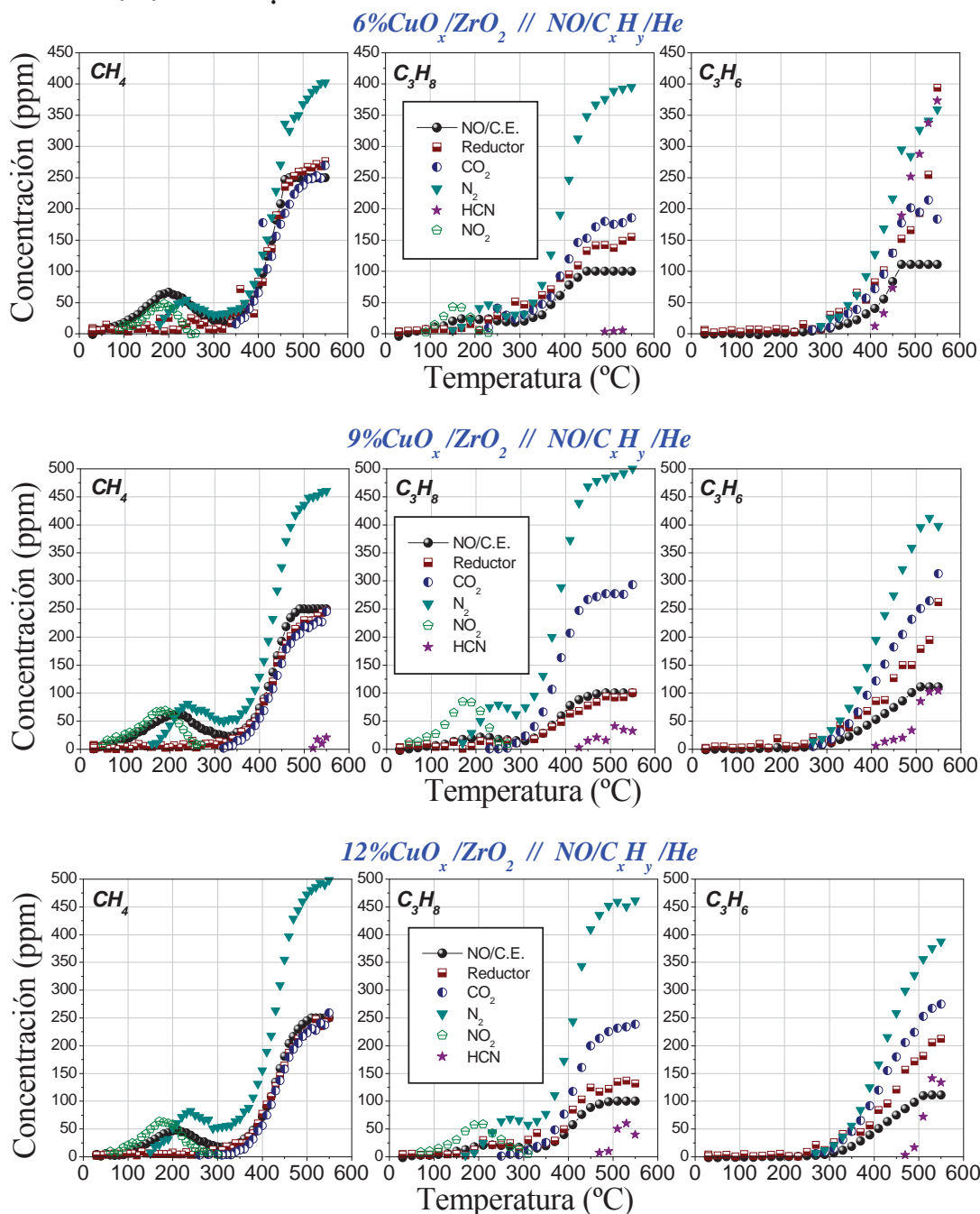


Figura IV-16.- NO e hidrocarburo consumidos durante el proceso de reducción catalítica en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con un 6, 9 y 12% de cobre, junto con los productos observados en la reacción.

Con el fin de comparar la actividad de las distintas muestras estudiadas, en la Figura IV-17 se representa la temperatura a la que se alcanza el 25% de conversión de NO, frente al porcentaje de cobre presente en el sistema

$\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , y a la superficie metálica de cobre expuesta\*. Como puede observarse, en todos los casos la curva correspondiente a metano se sitúa a temperaturas superiores, de acuerdo con la mayor inercia química de este hidrocarburo. Por otro lado, se observa una disminución general de dicha temperatura a medida que crece el porcentaje en cobre hasta aproximadamente un 3-6%, cantidad a partir de la cual, la temperatura de conversión del 25% se mantiene en el intervalo 325-400°C dependiendo del hidrocarburo utilizado. Para contenidos de cobre inferiores al 3%, este valor de temperatura aumenta progresivamente hasta alcanzar temperaturas entre 425 y 550°C. En todos los casos el soporte de  $\text{ZrO}_2$  es menos activo que los sistemas con cobre, siendo la actividad proporcional a la cantidad de cobre expuesta. Las variaciones observadas en esta figura con el porcentaje de cobre, son similares a la variación de la dispersión de la fase metálica en función del contenido en cobre (Capítulo III, Figura III-17), que como se vio en su momento, alcanzaba un cubrimiento equivalente a la monocapa en el intervalo 3 a 6% de cobre.

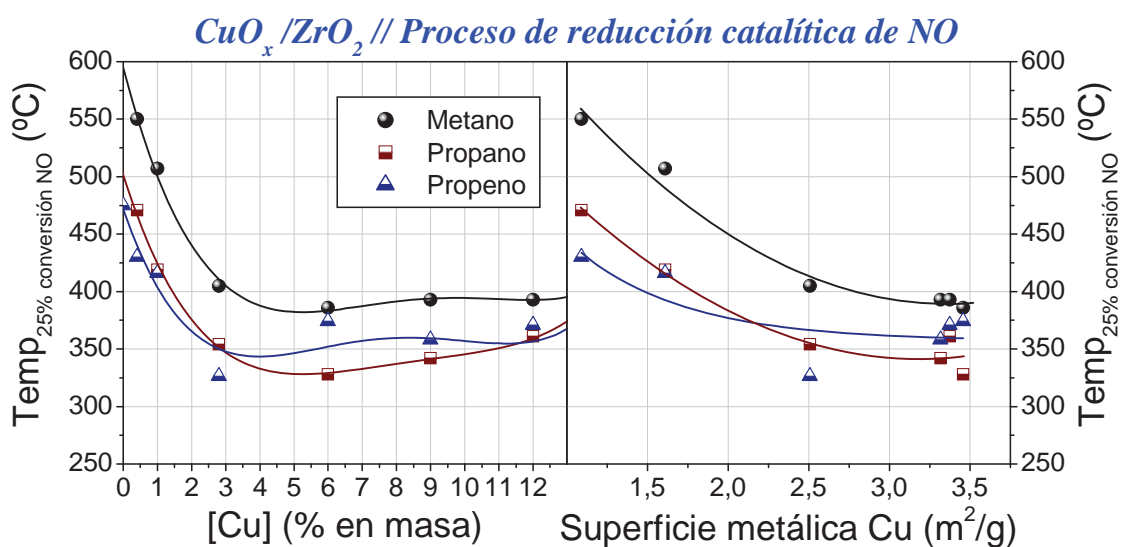


Figura IV-17.- Temperatura a la que tiene lugar el 25% de conversión de NO en el proceso de reducción catalítica frente al porcentaje de cobre presente en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  y la superficie metálica del mismo.

En resumen, en el proceso de *reducción catalítica* sobre el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , junto con los productos principales procedentes de la reacción directa del NO con el hidrocarburo ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ), se observa la formación de otros productos secundarios como  $\text{NO}_2$ , HCN y  $\text{CH}_4$  (principalmente en el caso de utilizar reductores  $\text{C}_3$ ), procedentes de reacciones colaterales. Como puede apreciarse en la Figura IV-18, la concentración máxima producida de éstos productos secundarios, varía en función del porcentaje de cobre del sistema catalítico. La generación de  $\text{NO}_2$  se ve favorecida con el uso de metano y propano, con altos porcentajes de cobre (>3%), lo que podría estar relacionado con la mayor concentración de agregados microcristalinos de CuO en estos catalizadores (véase Capítulo III), los cuales podrían actuar como centros de oxidación para el NO. La no detección de  $\text{NO}_2$  con el empleo de propeno, puede indicar la

\* Como se indicó en el Capítulo III, es la superficie metálica y no la dispersión, la magnitud relacionada con el número absoluto de centros de cobre expuestos, ya que en las distintas muestras la cantidad de cobre presente no es constante. De hecho una representación de la temperatura frente a la dispersión del cobre, parecería indicar erróneamente, que la actividad aumenta al disminuir la dispersión.

interacción o decoración de dichos centros de oxidación con propeno o especies procedentes de éste reductor, siendo el metano y propano más inertes en ésta supuesta interacción.

Es significativo el hecho de que la formación de metano a partir de procesos de craqueo de propano y, muy especialmente propeno, se favorece con bajos contenidos en cobre (Figura IV-18), sistemas en los que cabe esperar una mayor dispersión de este metal en la superficie del soporte, y por tanto, un menor tamaño de partícula. Finalmente, el HCN aparece casi exclusivamente con propano y propeno, muy especialmente con este último donde alcanza valores muy elevados (casi 400 ppm), en torno a un 6% de cobre, y puede proceder, como se verá más adelante (Capítulo VII), de la fragmentación homolítica del hidrocarburo (craqueo){Cant y col., (1999)}.

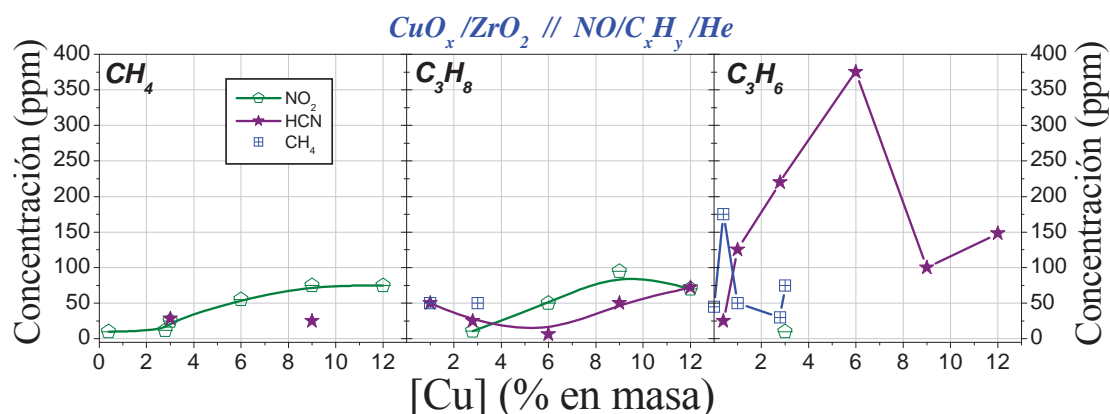


Figura IV-18.- Concentración máxima de productos secundarios (NO<sub>2</sub>, HCN y CH<sub>4</sub>), generada en los procesos HC-CR, en función del porcentaje de cobre del sistema CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

Los datos obtenidos parecen indicar que se generan depósitos carbonosos en la superficie del catalizador, incluso con un cierto contenido en nitrógeno, de acuerdo con el consumo excesivo de hidrocarburo (propano y propeno), y la baja producción de nitrógeno (propeno). En todos los casos es el propeno el que más se aparta de las condiciones estequiométricas, relacionado probablemente con su mayor reactividad química.

#### IV.2.3. Reducción Catalítica Selectiva de NO con hidrocarburos.

En la Figura IV-19 se representa la actividad del sistema ZrO<sub>2</sub> en la reacción HC-SCR utilizando metano, propano y propeno como hidrocarburos reductores respectivamente. Como puede observarse, en estas condiciones, el comportamiento es muy diferente del observado en ausencia de oxígeno (HC-CR). Así, utilizando metano como gas reductor se obtienen conversiones cercanas al 35% a temperaturas próximas a 500°C, valores que disminuyen para temperaturas superiores. En el caso de propano y propeno, la conversión de NO se mantiene en valores inferiores al 20%, siendo prácticamente nula para el primero de ellos. La conversión del hidrocarburo sigue sin embargo una tendencia diferente, con un aumento importante debido a la combustión directa del hidrocarburo con O<sub>2</sub>, desde temperaturas en torno a 400°C, alcanzando valores a 550°C del 30% para metano, y en torno al 60% para propano y propeno. En el caso de la reacción con metano, los productos detectados han sido N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Sin embargo, tanto con propano como con propeno (Figura IV-20),



se han detectado además de los anteriores, la formación de HCN (350-700 ppm), y metano (100 ppm en propeno), que indican la existencia de reacciones colaterales del tipo de las encontradas en la reacción HC-CR.

Es interesante destacar que en estas condiciones fuertemente oxidantes, es con el metano, el hidrocarburo más inerte químicamente, donde se obtiene un mayor grado de conversión de NO, lo que pone de manifiesto que el proceso de combustión total del hidrocarburo a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  compite directamente con la reducción selectiva de NO, quizás evitando la formación de especies intermedias necesarias para la reacción.

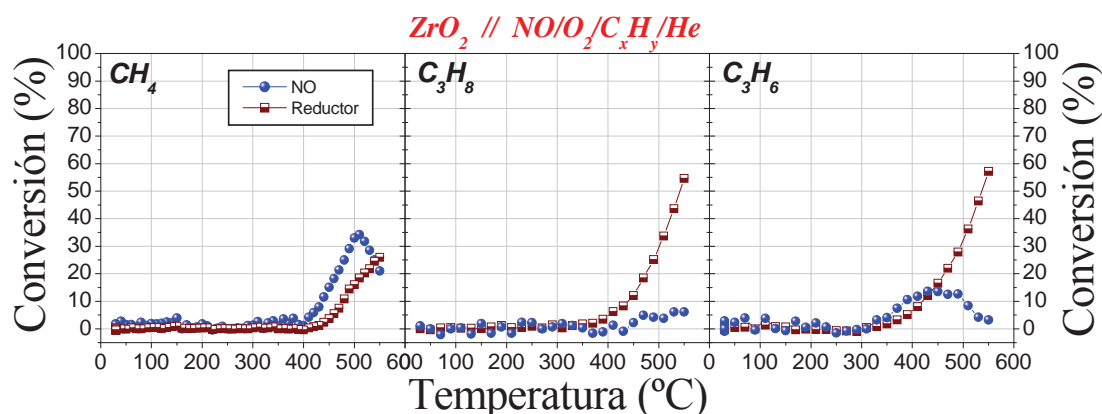


Figura IV-19.- Actividad catalítica del óxido  $\text{ZrO}_2$  en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO con hidrocarburos.

En la Figura IV-20 se muestran las cantidades de NO e hidrocarburo consumidas, junto con los productos detectados en el proceso. En el caso del NO los valores se encuentran divididos por el coeficiente estequiométrico de cada una de las reacciones, (ecuaciones [IV-7]-[IV-9]). Es posible apreciar como el consumo de hidrocarburo aumenta abruptamente a partir de aproximadamente  $375\text{-}400^{\circ}\text{C}$ . A  $500^{\circ}\text{C}$ , temperatura a la cual la reacción con metano presenta el máximo de conversión de NO, aún permanecen cantidades significativas de los hidrocarburos  $\text{C}_3$  sin consumir, a pesar de lo cual el NO, no se reduce en el grado en el que lo hace en presencia de metano, lo que podría indicar que en el caso del empleo de los hidrocarburos  $\text{C}_3$ , como hemos dicho anteriormente, no se forman los intermedios de reacción necesarios para que el proceso HC-SCR tenga lugar.

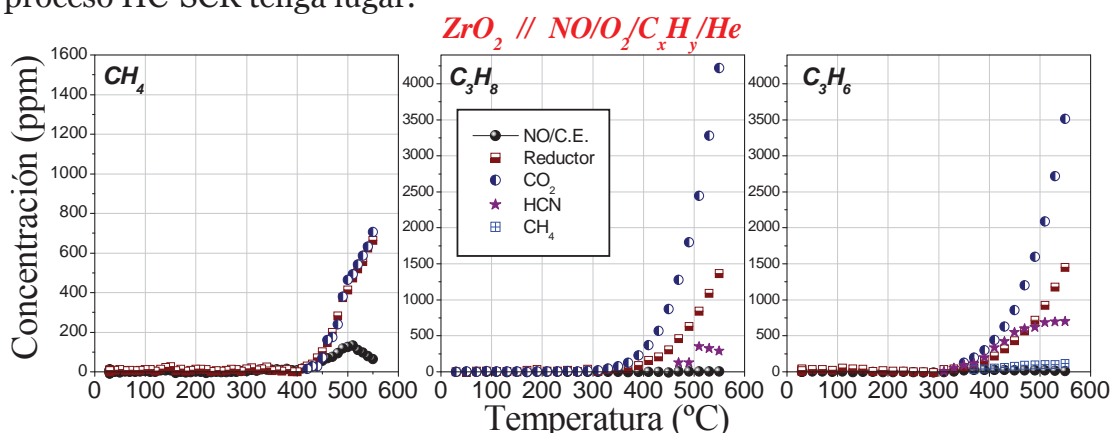


Figura IV-20.- NO e hidrocarburo consumidos durante el proceso de reducción catalítica selectiva en  $\text{ZrO}_2$ , junto con los productos observados en la reacción.

En el caso de la reacción con propeno, y de forma parecida a lo que ocurre en el caso de la reacción HC-CR, se observa la formación de cantidades de  $\text{CO}_2$  inferiores a la estequiométrica (ecuación [IV-3], a pesar del gran exceso de oxígeno), junto con la generación de metano, indicando el craqueo del hidrocarburo. La formación de HCN en cantidades relativamente importantes con el uso de  $\text{C}_3$ , indican la baja selectividad del proceso de reducción en estos casos.

Por tanto, los datos obtenidos con el soporte  $\text{ZrO}_2$  muestran que es activo en el proceso HC-SCR fundamentalmente utilizando metano como reductor, con un máximo de conversión de NO del 35% a 500°C.

Un estudio similar se ha realizado con los sistemas catalíticos  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con un contenido en metal comprendido entre el 0,4 y 12%. Los resultados para las muestras con un menor contenido en cobre, 0,4% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , 1% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , y 2,8% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , se presentan en la Figura IV-21.

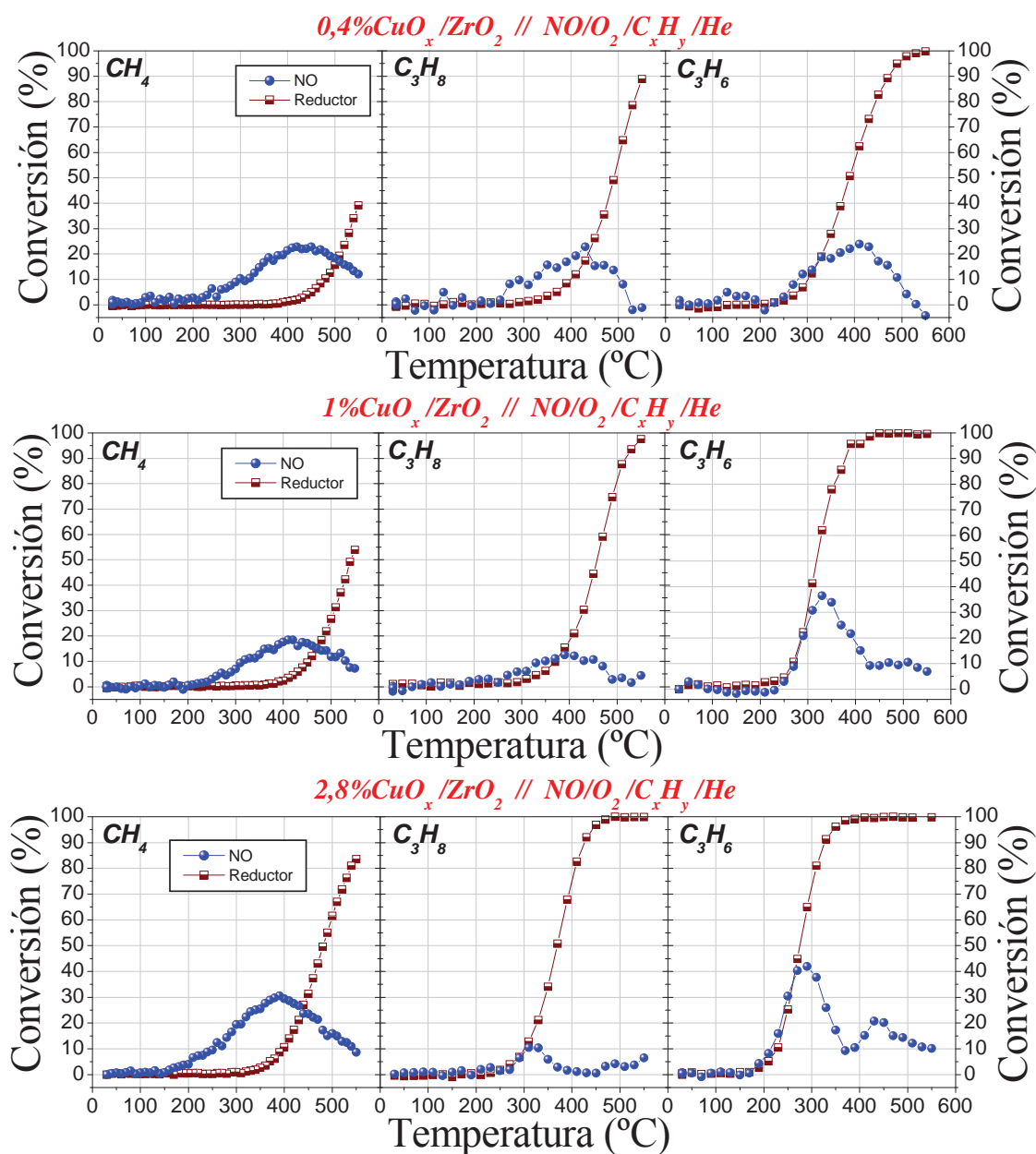


Figura IV-21.- Actividad catalítica del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con un 0,4; 1 y 2,8% en cobre, en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO con hidrocarburos.

Como puede observarse, en estos tres sistemas catalíticos se obtienen resultados similares, con valores de conversión máximos de NO entre el 10 y el 40% dependiendo de la muestra y del hidrocarburo empleado. El incremento del contenido en cobre favorece, sobre todo, la reducción de NO con metano y propeno, aumentando progresivamente la conversión máxima y disminuyendo la temperatura de este máximo. En todos los casos se obtiene  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  como únicos productos de reacción, y la actividad catalítica se incrementa en comparación con la obtenida por el soporte (Figura IV-19). De especial interés es el caso de la reacción  $\text{CH}_4$ -SCR, donde con los tres catalizadores aparecen máximos de conversión de NO alrededor de  $390\text{--}420^\circ\text{C}$ , temperatura unos  $110\text{--}80^\circ\text{C}$  inferior a la del soporte de  $\text{ZrO}_2$  (Figura IV-19). El propeno, también muestra mejor actividad en el sistema con cobre, alcanzando cerca de un 45% de conversión a  $300^\circ\text{C}$  en el catalizador de mayor contenido metálico  $2,8\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

En todos los casos, tanto la presencia de oxígeno en la mezcla de reacción como el mayor contenido en cobre, favorecen los procesos de combustión directa del hidrocarburo, pues la producción de  $\text{CO}_2$  se ajusta a la estequiométrica (ecuación [IV-3]), y las cantidades de reductor que reaccionan superan con mucho las necesarias para la reducción del NO, y en consecuencia se obtienen bajas selectividades en el proceso SCR. Así por ejemplo, en la Figura IV-22 se recogen las concentraciones consumidas de los distintos reactivos, y los productos generados durante el proceso, con la muestra  $0,4\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , donde puede apreciarse como únicamente en el caso del metano, y a temperaturas inferiores al máximo de conversión de NO, se observan consumos de los reactivos próximos a la estequiometría del proceso SCR (ecuación [IV-7]).

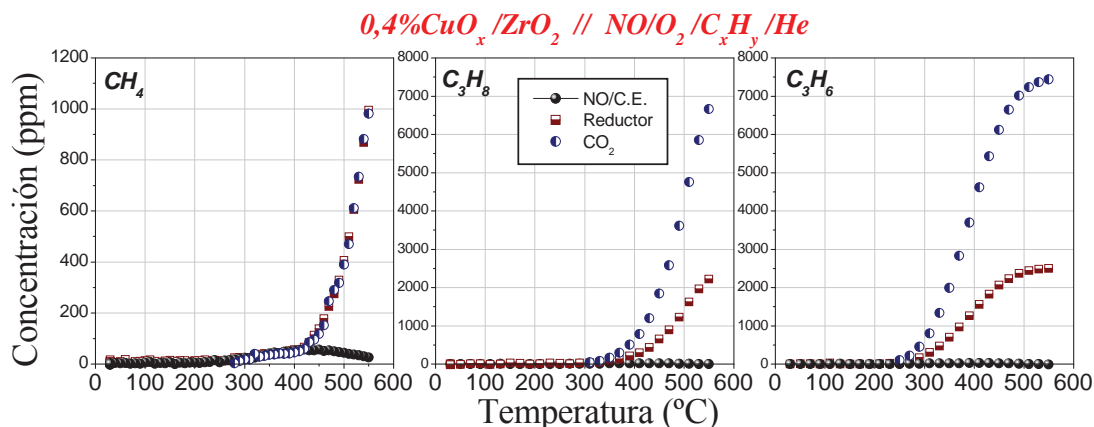


Figura IV-22.- NO e hidrocarburo consumidos durante el proceso de reducción catalítica selectiva en  $0,4\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , junto con los productos observados en la reacción.

Un resultado análogo se obtiene con los catalizadores con contenidos en cobre entre el 3 y el 12%. La Figura IV-23 recoge los resultados en el proceso HC-SCR, para la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , donde puede observarse como en este caso la temperatura del máximo de conversión de NO utilizando metano como reductor, es aproximadamente  $350^\circ\text{C}$ , o sea unos  $150^\circ\text{C}$  inferior a la previamente observada en  $\text{ZrO}_2$  (Figura IV-19), y con valores de conversión máximos de aproximadamente el 50%. En el caso de la reacción con propano y propeno, se observan conversiones de NO muy bajas en todo el intervalo de temperatura. En los tres casos la reducción directa del hidrocarburo con oxígeno se favorece a temperaturas superiores a  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ , dependiendo del hidrocarburo.

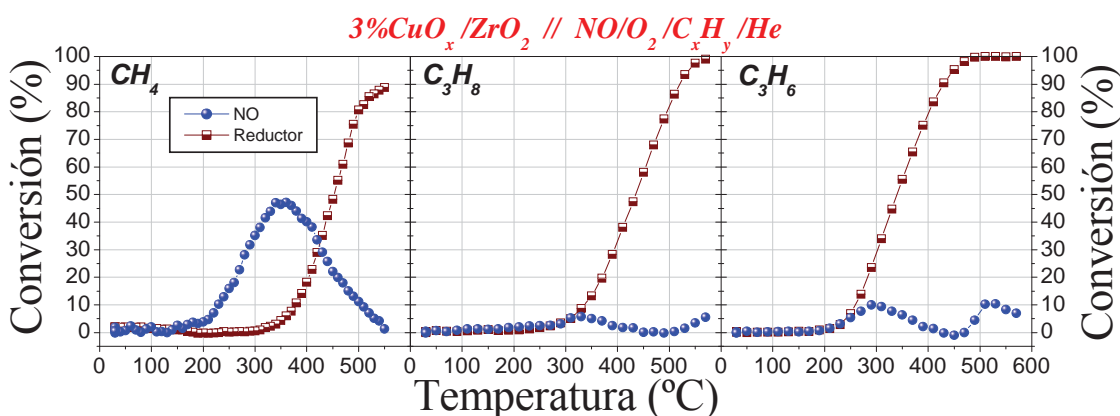


Figura IV-23.-Actividad catalítica de la muestra  $3\%CuO_x/ZrO_2$  en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO con hidrocarburos.

En la Figura IV-24 se muestran las concentraciones consumidas de los reactivos y los productos generados con el empleo de la muestra  $3\%CuO_x/ZrO_2$ . Como puede observarse, únicamente el metano presenta un consumo estequiométrico (ecuación [IV-7]), y por ende una alta selectividad, a temperaturas inferiores al máximo de conversión de NO, cayendo dicha selectividad rápidamente al aumentar la temperatura, al favorecerse el proceso de combustión directa del metano con oxígeno.

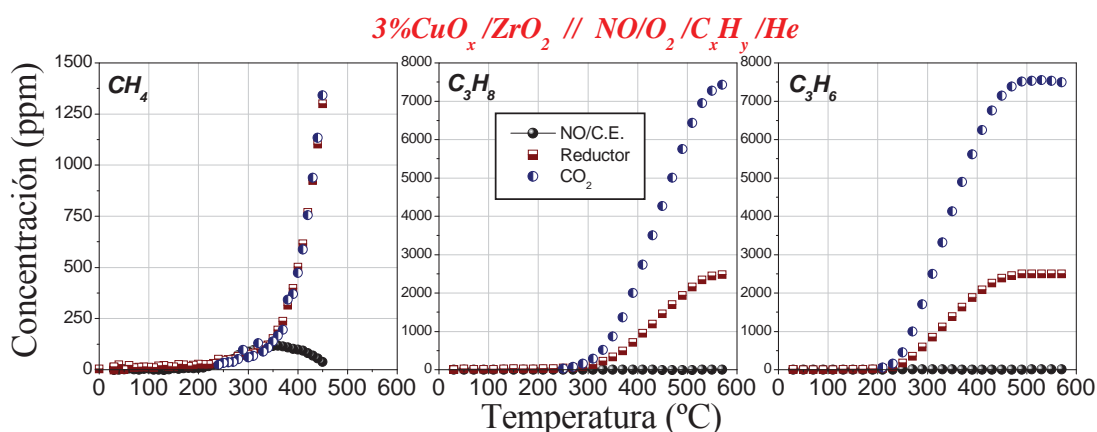


Figura IV-24.- NO e hidrocarburo consumidos durante el proceso de reducción catalítica selectiva en  $3\%CuO_x/ZrO_2$ , junto con los productos observados en la reacción.

En lo que respecta a los sistemas catalíticos con contenidos metálicos del 6, 9, y 12% (Figura IV-25), se observan comportamientos catalíticos similares, con conversiones de NO entre el 35 y el 52% en el caso del metano, prácticamente nulos para el propano, y dos máximos de conversión para el propeno a aproximadamente 300 y 450  $^{\circ}C$ , que en ningún caso superan el 25% de conversión de NO. En todos los casos los productos de reacción detectados han sido  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ , observándose únicamente trazas de  $NO_2$  en el caso de la reacción con propeno (<20 ppm) a temperaturas superiores a 450  $^{\circ}C$ . A pesar de la baja cantidad de  $NO_2$  detectada, la coincidencia en temperatura con el segundo máximo de conversión de NO en torno a 450  $^{\circ}C$ , podría indicar que el mismo se debe a la conversión de NO en  $NO_2$ , hecho observado previamente por otros autores<sup>{Figueras y col., (1998)}</sup>, en torno a los 480  $^{\circ}C$ , estudiando la reacción *n*-decano-SCR en sistemas  $CuO_x/ZrO_2$  sulfatados.

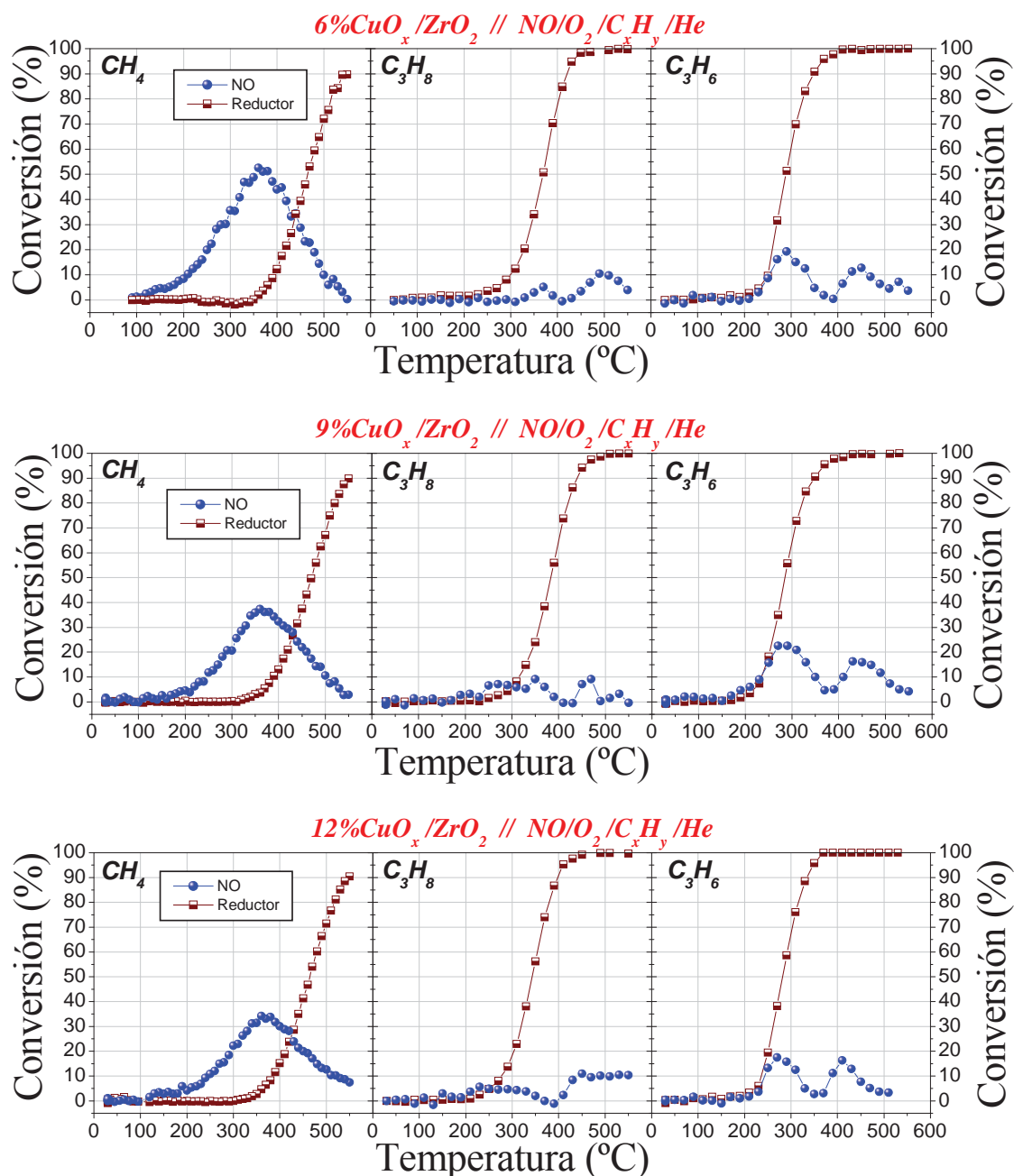


Figura IV-25.- Actividad catalítica del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con un 6, 9 y 12% de cobre, en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO con hidrocarburos.

En lo que respecta a la selectividad del proceso HC-SCR en este grupo de catalizadores, se observan resultados muy similares para los tres, comparables en todos los casos con el mostrado por el sistema  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , recogido en la Figura IV-24, donde el metano es el reductor más selectivo en un estrecho intervalo de temperatura (cerca del máximo de conversión), mientras que en los hidrocarburos  $\text{C}_3$  predomina el proceso de combustión directa.

Como resumen de los datos presentados sobre HC-SCR, en la Figura IV-26, se representa la temperatura correspondiente al 25% de conversión de NO y de hidrocarburo, frente al contenido nominal de cobre depositado en  $\text{ZrO}_2$ , y frente a la superficie de cobre expuesta. De esta forma puede observarse como en general, existe una disminución de la temperatura de conversión al

incrementar el porcentaje de cobre hasta un 3%, a partir del cual dicha temperatura permanece prácticamente constante. Al igual que en el caso de la reacción HC-CR (Figura IV-17), esta evolución se encuentra relacionada con la superficie de cobre expuesta (Capítulo III, Figura III-17), indicativo de la importancia que tienen los centros de cobre en la actividad catalítica.

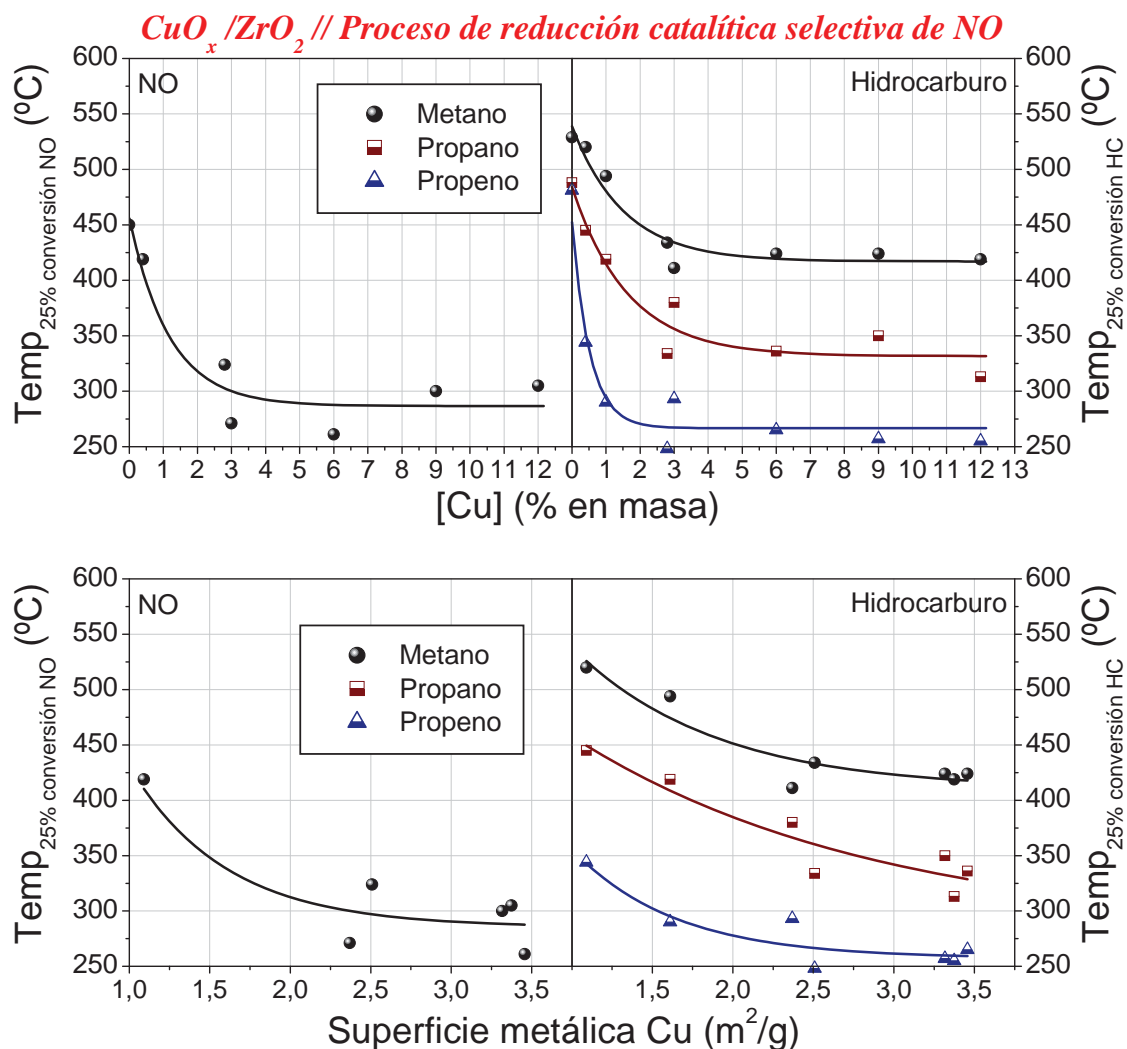


Figura IV-26.- Representación de la temperatura a la que tiene lugar el 25% de conversión de NO (izquierda), e hidrocarburo (derecha), para el proceso HC-SCR en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , en función del contenido en cobre (arriba), y de la superficie de cobre expuesta (abajo).

La misma tendencia se observa en la combustión de los hidrocarburos con el contenido en cobre. Hasta un 3% de contenido metálico, se produce una fuerte disminución de la temperatura del 25% de conversión. Debido a que el proceso de combustión está más favorecido en los hidrocarburos  $\text{C}_3$ , estos sufren una combustión completa incluso con cantidades de cobre muy pequeñas, lo que podría explicar la baja conversión de NO. Los mejores resultados obtenidos con metano, se deberían a su mayor inercia química frente a su combustión y en consecuencia se obtiene una mayor actividad y selectividad en el proceso  $\text{CH}_4$ -SCR.

Los datos presentes en la bibliografía sobre el proceso  $\text{CH}_4$ -SCR en este sistema catalítico son muy escasos<sup>{Aritani y col., (2000)}</sup>, mostrando en general el sistema estudiado en esta memoria una actividad similar o incluso superior. En lo



que respecta al proceso  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR, los resultados obtenidos con los sistemas de menor contenido en cobre, son similares a los de la bibliografía en cuanto a nivel de actividad ( $\approx 40\%$  a  $290\text{--}310^\circ\text{C}$ )<sup>{Pietrogiacomini y col., (1999)}</sup>, con la salvedad de que estos investigadores no observan el segundo máximo de conversión de NO. Dicho máximo detectado en los datos de la presente memoria, surge a temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$ , con el empleo de reductores  $\text{C}_3$  y favorecido por el contenido en cobre de los catalizadores, y es debido posiblemente a la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$ , detectado éste último en cantidades traza ( $\approx 20$  ppm), en las condiciones utilizadas en la presente memoria.

Por consiguiente, se puede concluir que el proceso  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con un porcentaje de cobre inferior al 3%, origina como únicos productos principales de la reacción  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , sin la formación de otros subproductos colaterales como HCN y metano, observados durante la actividad del soporte  $\text{ZrO}_2$ , lo que constituye una ventaja indudable al evitar la emisión de HCN. Por otro lado, en las condiciones de reacción  $\text{CH}_4$ -SCR, con un contenido en cobre del 3%, se obtienen los valores más altos de actividad específica (actividad/átomo de Cu), y se evita la emisión de subproductos indeseados (HCN,  $\text{NO}_2$ ), por lo que en lo sucesivo se utilizará esta muestra para el resto de estudios incluidos en esta memoria.

#### *IV.3. Estabilidad catalítica del sistema $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .*

Como se ha indicado previamente, los fenómenos de desactivación tienen una especial incidencia en los procesos de eliminación de NO, debido fundamentalmente a la presencia en los gases de emisión de cantidades importantes de vapor de agua, así como de especies hidrocarbonadas capaces de generar depósitos carbonosos en la superficie del catalizador. Igualmente las altas temperaturas de estas emisiones pueden provocar la sinterización de las fases activas del catalizador, tanto de la fase metálica como del óxido utilizado como soporte. La desactivación de los sistemas catalíticos como consecuencia de estos factores, puede tener carácter reversible o irreversible. Así, aunque la acumulación de depósitos carbonosos puede jugar un papel importante en los mecanismos de los procesos de eliminación de NO<sup>{Pârvulescu y col., (1998); Obuchi y col., (1992)}</sup>, algunos autores han indicado que pueden producir la desactivación del proceso HC-SCR, aunque con carácter reversible<sup>{Shelef, (1995)}</sup>. Un ejemplo de desactivación irreversible lo tenemos en el caso de los sistemas zeolíticos expuestos a vapor de agua, debido a cambios estructurales como la desaluminización, agregación del metal intercambiado, etc.<sup>{Shelef, (1995); Pârvulescu y col., (1998); Armor, (1995)}</sup>, con la excepción del sistema Co-ZSM-5 que posee una gran estabilidad hidrotermal<sup>{Pârvulescu y col., (1998); Armor, (1995)}</sup>, siendo la desactivación de carácter reversible.

En nuestro caso, se ha analizado la estabilidad del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en condiciones de máxima actividad catalítica ( $360^\circ\text{C}$ ), durante periodos de tiempo superiores a 14 horas, en ciclos de calentamiento a alta temperatura ( $550^\circ\text{C}$ ), así como el efecto de la presencia de vapor de agua en la mezcla gaseosa reactiva.

Los ensayos de estabilidad térmica se han realizado exclusivamente con el catalizador  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , sometiéndolo a un tratamiento consistente en un calentamiento inicial en la mezcla reactiva  $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ , hasta  $550^\circ\text{C}$  en las condiciones usuales de rampa térmica ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ), y concentración de reactivos

(1.000 ppm NO, 2.500 ppm CH<sub>4</sub>, 3% O<sub>2</sub>), fijando posteriormente la temperatura dentro del intervalo de máxima conversión de NO (340-360°C), manteniéndose ésta, durante 15 horas. En la Figura IV-27 se muestran los resultados de este tratamiento, donde puede observarse como a 360°C, la actividad del catalizador se mantuvo aproximadamente constante, en torno al 47% de conversión de NO, no observándose por tanto en estas condiciones fenómenos apreciables de desactivación.

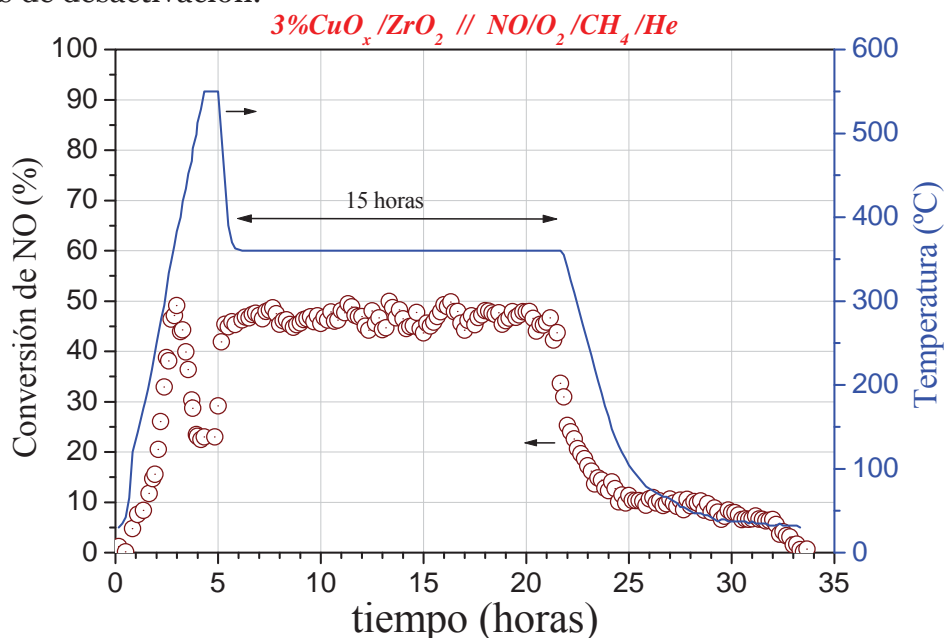


Figura IV-27.-Conversión de NO en la muestra 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> para el proceso CH<sub>4</sub>-SCR, en función del tiempo y de la temperatura de trabajo.

Este estudio de la estabilidad térmica se ha completado sometiendo el catalizador a 3 ciclos sucesivos de calentamiento hasta 550°C, manteniendo el sistema a ésta temperatura durante 3 horas, y enfriamiento a temperatura ambiente. La actividad catalítica registrada en el máximo de conversión de NO ( $\approx$ 350°C), se mantuvo en todos los casos en torno al 45-50%.

#### IV.3.1. Efecto de la presencia de agua en las prestaciones catalíticas del sistema CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

El efecto de la presencia de vapor de agua en la mezcla de reacción se ha determinado tanto en condiciones de reducción catalítica (HC-CR), como de reducción catalítica selectiva (HC-SCR). En lo que respecta a las primeras condiciones HC-CR, en la Figura IV-28 se presentan los resultados de la actividad catalítica obtenida en dicho proceso, con la muestra 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> y utilizando una mezcla de reacción compuesta por 1.000 ppm de NO, 2.500 ppm de hidrocarburo y un 2,8% de vapor de agua.

La comparación de los resultados obtenidos en estas condiciones con los análogos en ausencia de vapor de agua (Figura IV-13), pone de manifiesto como la presencia de agua inhibe la conversión de NO de forma general. En el caso de la reacción con metano desaparece por completo el pico de conversión de baja temperatura ( $\approx$ 200°C) de NO, y el valor de conversión máximo de NO (550°C), disminuye desde un 75% a un 25%, lo que supone una pérdida de actividad de un 67%. Cuando se utiliza propano como reductor, la actividad cae

un 50% a 550°C. Finalmente, con propeno, la caída que se produce en presencia de agua a 390°C es del 90%, desde una total conversión de NO, hasta sólo un 10%. No obstante, a 550°C con este reductor en presencia de agua se obtienen valores de conversión de NO del 75%, siendo la más alta entre los hidrocarburos empleados en estas condiciones hidrotermales.

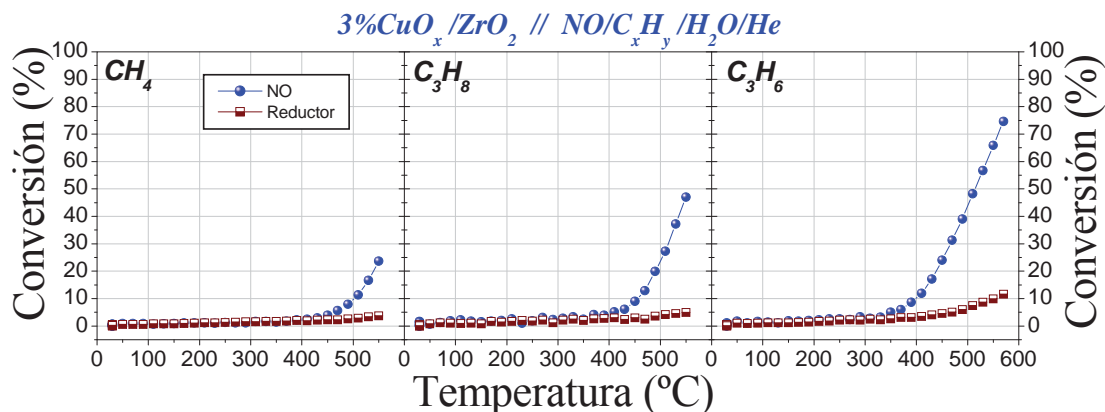


Figura IV-28.- Actividad catalítica de la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en la reacción de reducción catalítica de NO con hidrocarburos, en presencia de vapor de agua en la fase gaseosa.

En lo que respecta a los productos de reacción (Figura IV-29), la presencia de agua inhibe casi totalmente las reacciones colaterales observadas previamente en su ausencia. No se detecta en ningún caso la formación de  $\text{NO}_2$ , ni HCN, y únicamente en el caso de la reacción con propeno, se observa la aparición de pequeñas cantidades de metano (<30 ppm), a temperaturas por encima de 470°C.

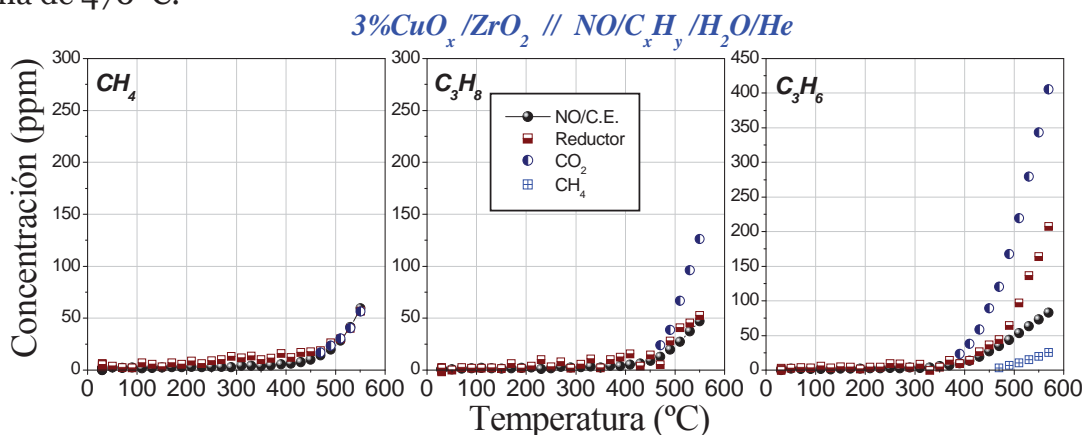


Figura IV-29.- NO e hidrocarburo consumidos durante el proceso de reducción catalítica en presencia de vapor de agua, en  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , junto con los productos observados en la reacción.

Como se observa, principalmente en la reacción con propeno, se produce un exceso de consumo del hidrocarburo en relación con la producción de  $\text{CO}_2$  observada, en consonancia con la formación de metano, debido a la existencia de reacciones colaterales de craqueo térmico.

En la Figura IV-30 se recogen los resultados de actividad catalítica obtenidos con la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en el proceso de reducción catalítica selectiva HC-SCR, utilizando una mezcla reactiva compuesta por 1.000 ppm de NO, 2.500 ppm de hidrocarburo, 3% de oxígeno y un 2,8% de agua.

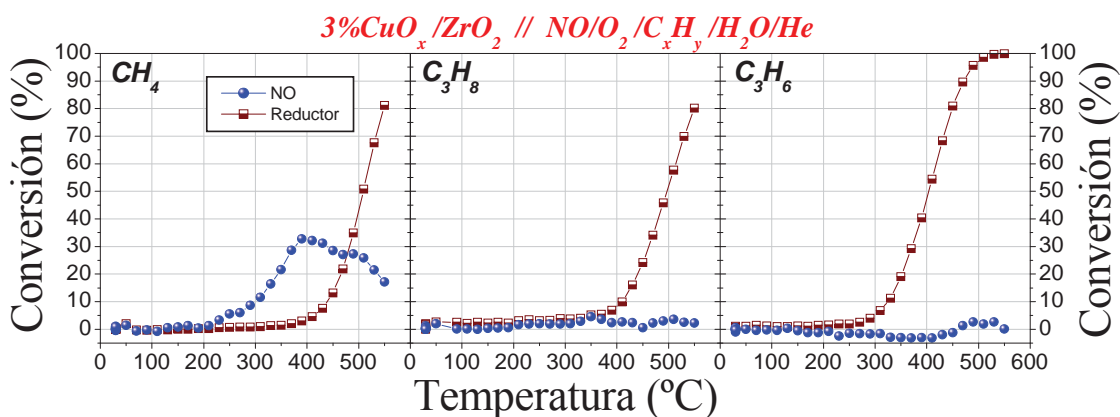


Figura IV-30.- Actividad catalítica de la muestra 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO con hidrocarburos.

Al comparar estos resultados con los obtenidos en ausencia de agua (Figura IV-23), se aprecia una disminución general de la actividad catalítica, tanto en la conversión de NO, como en el proceso de combustión del hidrocarburo con oxígeno. En la reacción con metano, (el reductor más activo en condiciones HC-SCR para esta muestra), la comparación de las actividades catalíticas en los respectivos máximos de conversión de NO,  $\approx 350^{\circ}\text{C}$  en ausencia de agua y  $\approx 390^{\circ}\text{C}$  en presencia de agua, muestran que en presencia de este reactivo se inhibe fundamentalmente su actividad a baja temperatura (49% de conversión de NO en ausencia y 22% en presencia, a  $350^{\circ}\text{C}$ ), mientras que en torno a  $390^{\circ}\text{C}$  la desactivación es menor (41% y 33% en ausencia y presencia de agua, respectivamente). Por último, es importante destacar como a temperaturas superiores a  $425^{\circ}\text{C}$ , la presencia de vapor de agua favorece la actividad en la reducción de NO, muy superior a la que se obtiene en su ausencia.

Los estudios sobre el carácter reversible o irreversible de este fenómeno de desactivación con agua se recogen en la Figura IV-31 para metano, propano y propeno, en los procesos donde resultan más activos estos reductores. En los tres casos las experiencias se realizaron añadiendo y eliminando vapor de agua (2,8%), de la mezcla reactiva, de forma sucesiva a una temperatura cercana a la del máximo de conversión de NO. Como puede observarse, en el proceso CH<sub>4</sub>-SCR la introducción de vapor de agua produce una ligera disminución tanto de la conversión de NO como de metano, que vuelve a recuperarse totalmente tras la eliminación del agua. Es interesante observar como el efecto de desactivación observado en estas condiciones es menos acusado que en el experimento de la Figura IV-30, en el que el agua está presente a lo largo de toda la experiencia, lo que probablemente debe ser causado por modificaciones en el estado de dispersión del metal a lo largo del tratamiento térmico en presencia de agua.

Los resultados obtenidos en el proceso HC-CR con propano y propeno son similares, observándose en ambos casos como la adición de agua a la temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$ , donde la conversión de NO es del 100%, produce una ligera disminución en torno al 10%-23% en la conversión de NO para propano y propeno respectivamente, valores que revierten tras su eliminación de la mezcla reactiva. En el caso del propano, esta disminución es de nuevo inferior a la que se produce cuando se realiza todo el proceso en presencia de vapor de agua

(Figura IV-28), mientras que con el propeno la desactivación es del mismo orden.

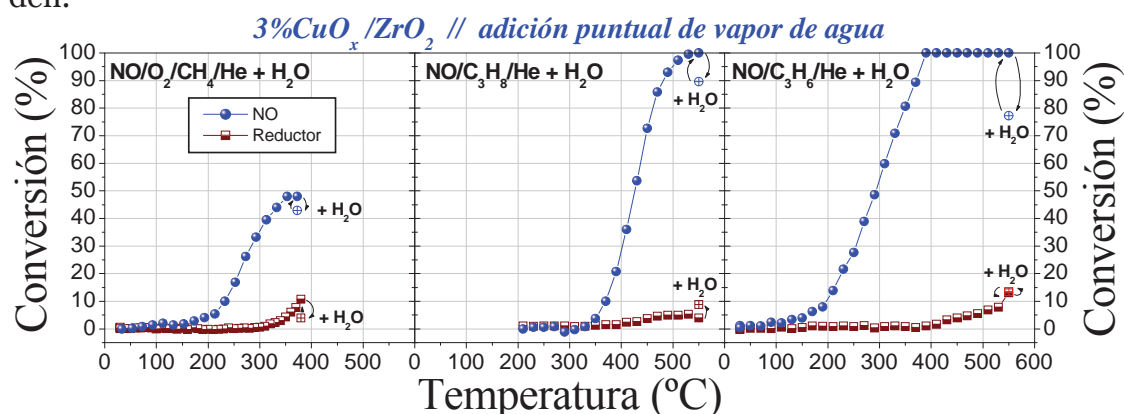


Figura IV-31.- Efecto de la inyección de vapor de agua en el flujo gaseoso, sobre la muestra 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> trabajando en torno al máximo de conversión para los procesos CH<sub>4</sub>-SCR, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-CR y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CR.

En resumen, los datos presentados indican que la presencia de vapor de agua ejerce un efecto de desactivación tanto en los procesos de reducción catalítica y de reducción catalítica selectiva, como en las distintas reacciones colaterales observadas, recuperándose la actividad tras la eliminación del agua de la mezcla de reacción. No obstante se observa un ligero incremento de la actividad en el proceso CH<sub>4</sub>-SCR a elevadas temperaturas, lo que se discutirá en el epígrafe IV.6.

#### IV.4. Estudio de la influencia de la velocidad espacial y la concentración de reactivos sobre la actividad catalítica del sistema $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

Los procesos de catálisis heterogénea se componen de varias etapas de reacción, de naturaleza tanto física como química. El tratamiento cinético del proceso catalítico completo es complicado, ya que la velocidad de reacción en este tipo de procesos depende no sólo de la temperatura, de la concentración de los reactivos, de la cantidad de catalizador y de su superficie específica, sino también de parámetros *macrocinéticos* como son la densidad (en el caso, por ejemplo, de sólidos microporosos), tamaño de partícula y estructura de poro del material catalítico, y de la velocidad de difusión de los reactivos y productos. Debido a que todo proceso de catálisis heterogénea siempre está precedido por una adsorción (*quimisorción*), de los reactivos en sitios específicos de la superficie del catalizador (*centros activos*), los procesos de adsorción y desorción son de extrema importancia en el progreso de la reacción global. Existen dos modelos cinéticos generales que se emplean para describir estos procesos, el de *Eley-Rideal* y el de *Langmuir-Hinshelwood*, los cuales implican la adsorción de uno, o dos de los reactivos en la superficie del catalizador, antes de la reacción química (Figura IV-32).

Por todo ello, la velocidad espacial, (que afecta al tiempo de contacto y a las velocidades de difusión de reactivos y productos), y la composición de la mezcla reactiva (concentración de los reactivos NO, hidrocarburo y oxígeno), afecta directamente a la velocidad de reacción, y en consecuencia al grado de



conversión<sup>{Bosch y Janssen, (1988)}</sup>. En este epígrafe, sin realizar un estudio cinético riguroso, se ha analizado la influencia de algunos de estos factores sobre la actividad catalítica del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , en el proceso de reducción catalítica y reducción catalítica selectiva de NO, utilizando metano como reductor, elección hecha, por ser éste el hidrocarburo más activo en SCR de entre los empleados en la presente memoria.

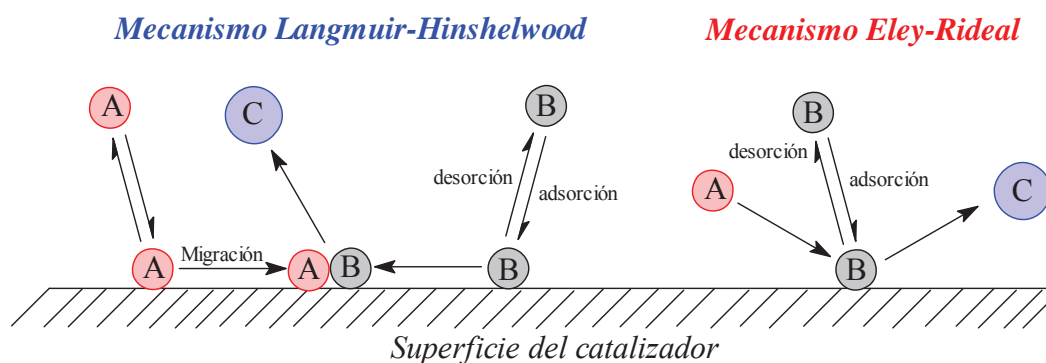


Figura IV-32.- Dos posibles modos a través de los cuales puede ocurrir los procesos de catálisis heterogénea en una superficie: el *mecanismo Langmuir-Hinshelwood* (izquierda) y el *mecanismo Eley-Rideal* (derecha).

En la Figura IV-33, se recoge la conversión de NO con la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , utilizando una mezcla reactiva compuesta por 1.000 ppm de NO, 1.000 ppm de  $\text{CH}_4$ , con y sin oxígeno (3%), en función de la velocidad espacial aparente.

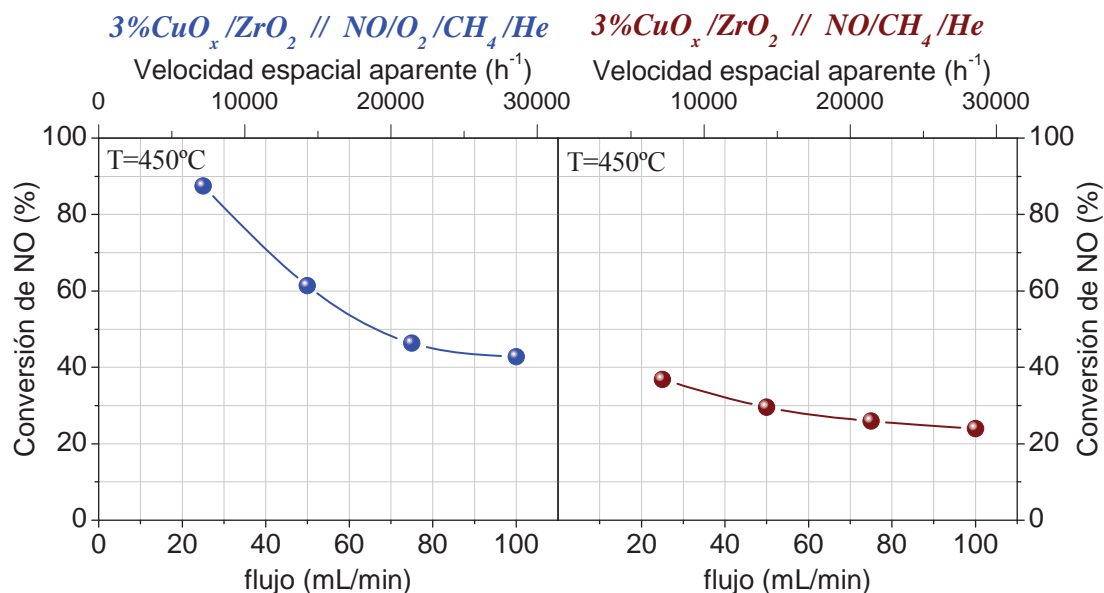


Figura IV-33.- Influencia del flujo de la mezcla gaseosa en la conversión de NO en condiciones de reducción catalítica selectiva (izquierda) y reducción catalítica (derecha).

Como puede observarse, la conversión de NO aumenta, tanto en el proceso de reducción catalítica como en el de reducción catalítica selectiva, al disminuir la velocidad espacial, debido, como ya se ha indicado anteriormente, a que el tiempo de contacto entre la fase gaseosa y la superficie catalítica aumenta, y por tanto los procesos de adsorción-desorción y de difusión superficial se



ven favorecidos. Por tanto, este resultado indicaría que los procesos de difusión limitan la velocidad de la reacción, dependencia que es mucho mayor en el caso de la reducción catalítica selectiva (SCR), probablemente por la competencia de la reacción de combustión directa del hidrocarburo (metano en este caso), con el oxígeno presente en la mezcla de reacción.

Análogamente, se ha comprobado el efecto de la concentración de los reactivos en la reactividad para el proceso  $\text{CH}_4$ -SCR, recogiendo en la Figura IV-34, los resultados obtenidos al variar la concentración de oxígeno (0-5%), en la mezcla de reacción, empleando en todos los casos 1.000 ppm de NO y 1.000 ppm de  $\text{CH}_4$ .

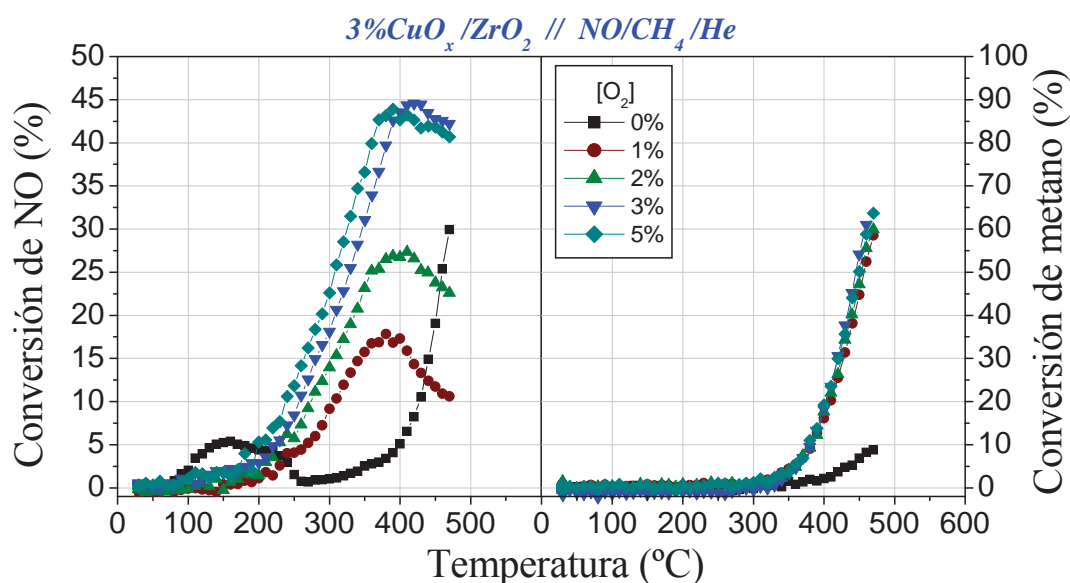


Figura IV-34.- Curvas de conversión de NO (izquierda) y  $\text{CH}_4$  (derecha), en función del contenido en oxígeno en la mezcla reactiva en el proceso  $\text{CH}_4$ -SCR.

Como puede observarse, el contenido en oxígeno de la mezcla reactiva, afecta de manera importante a los valores de conversión obtenidos para el NO y el metano. Por una parte, la reactividad del NO se encuentra fuertemente influenciada por la cantidad de oxígeno presente en la mezcla gaseosa, presentando en el caso de la reacción con oxígeno un máximo de conversión en torno a 350-400°C, y valores desde el 17 al 45% de NO consumido. Es importante destacar que para contenidos en oxígeno superiores al 3%, la conversión de NO se mantiene constante, tal y como se recoge en la representación de la Figura IV-35, donde se ha elegido una temperatura de 400°C con el fin de poder observar también los cambios en la conversión del hidrocarburo. Por el contrario, en el caso del metano el grado de conversión se mantiene constante a partir de un contenido en oxígeno del 1% en la mezcla de reacción, lo que estaría de acuerdo con que la reacción de combustión directa de metano con oxígeno:



se encuentra favorecida, tanto térmica como cinéticamente para concentraciones de oxígeno superiores a la estequiométrica (0,2%).

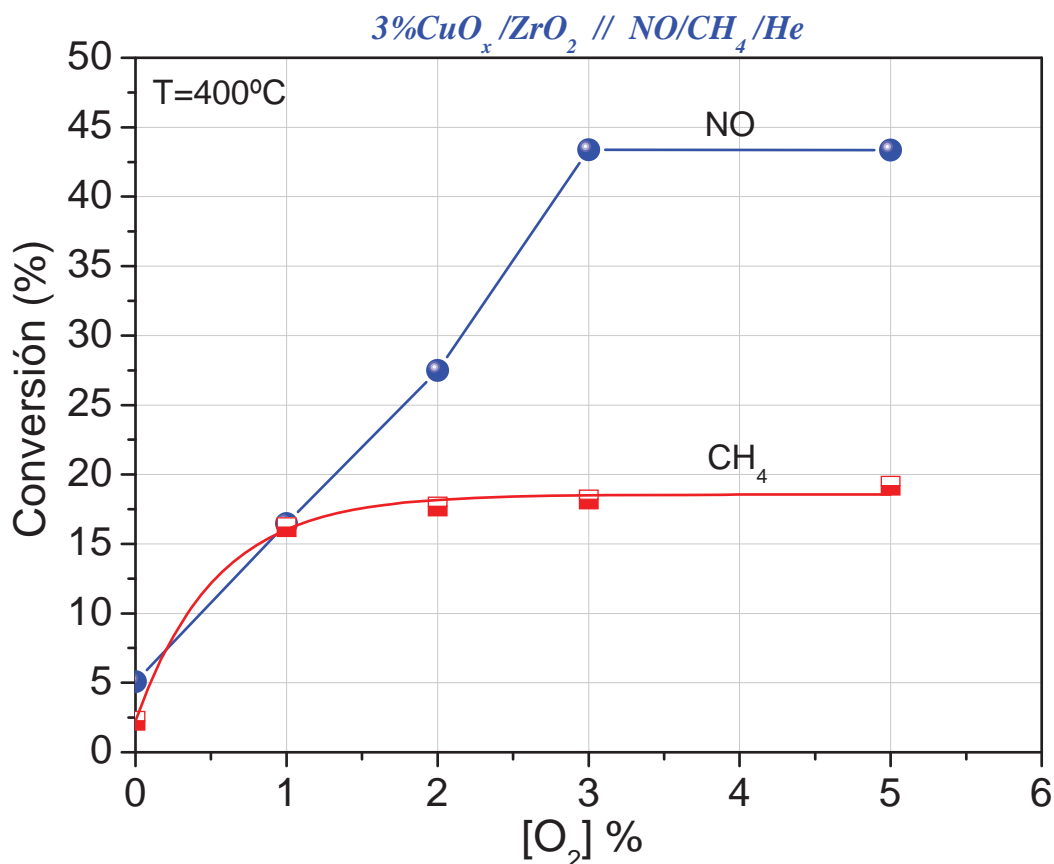


Figura IV-35.- Conversión de NO y CH<sub>4</sub> a 400°C en función del contenido en oxígeno de la mezcla gaseosa de reacción, para el proceso CH<sub>4</sub>-SCR utilizando la muestra 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

El estudio de la conversión frente a la concentración del resto de los reactivos, NO y CH<sub>4</sub>, sobre el proceso CH<sub>4</sub>-SCR, se ha efectuado conjuntamente, empleando una velocidad espacial aparente de  $\approx 7.150 \text{ h}^{-1}$  (25 mL/min), menor de la acostumbrada, debido a limitaciones instrumentales. Como consecuencia de ello, las conversiones obtenidas han sido más altas que las reflejadas en el resto de esta memoria, donde se han empleado velocidades espaciales cuatro veces mayores. El estudio se ha realizado fijando en 1.000 ppm la concentración de uno de los reactivos (NO o CH<sub>4</sub>), y modificando la concentración del otro (1.000-3.000 ppm), con un 3% de oxígeno en la mezcla. La elaboración de los resultados se ha realizado calculando la relación [NO]/[CH<sub>4</sub>] en cada caso.

Como puede observarse en la Figura IV-36, para la muestra 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> a 450°C, la conversión de metano es constante en todo el intervalo [NO]/[CH<sub>4</sub>] utilizado, indicando que la combustión directa del hidrocarburo con oxígeno depende principalmente del contenido en oxígeno de la mezcla reactiva. Por el contrario, y como era de esperar, la conversión de NO es favorecida por un exceso de reductor, llegándose a obtener valores de conversión de NO del 100% para una relación [NO]/[CH<sub>4</sub>]  $\approx 0,2$ . La disminución de la relación [NO]/[CH<sub>4</sub>] no sólo aumenta la conversión de NO, sino que también disminuye la temperatura a la que se presenta la máxima conversión, como puede observarse por comparación de la experiencia recogida en la Figura IV-34, donde para un 3% de oxígeno y una relación [NO]/[CH<sub>4</sub>]=1, la máxima conversión se presenta en el intervalo 400-430°C, frente a la experiencia de la

Figura IV-23, donde el máximo de conversión se encuentra en torno a 340-360°C, con una relación  $[\text{NO}]/[\text{CH}_4]$  de 0,4.

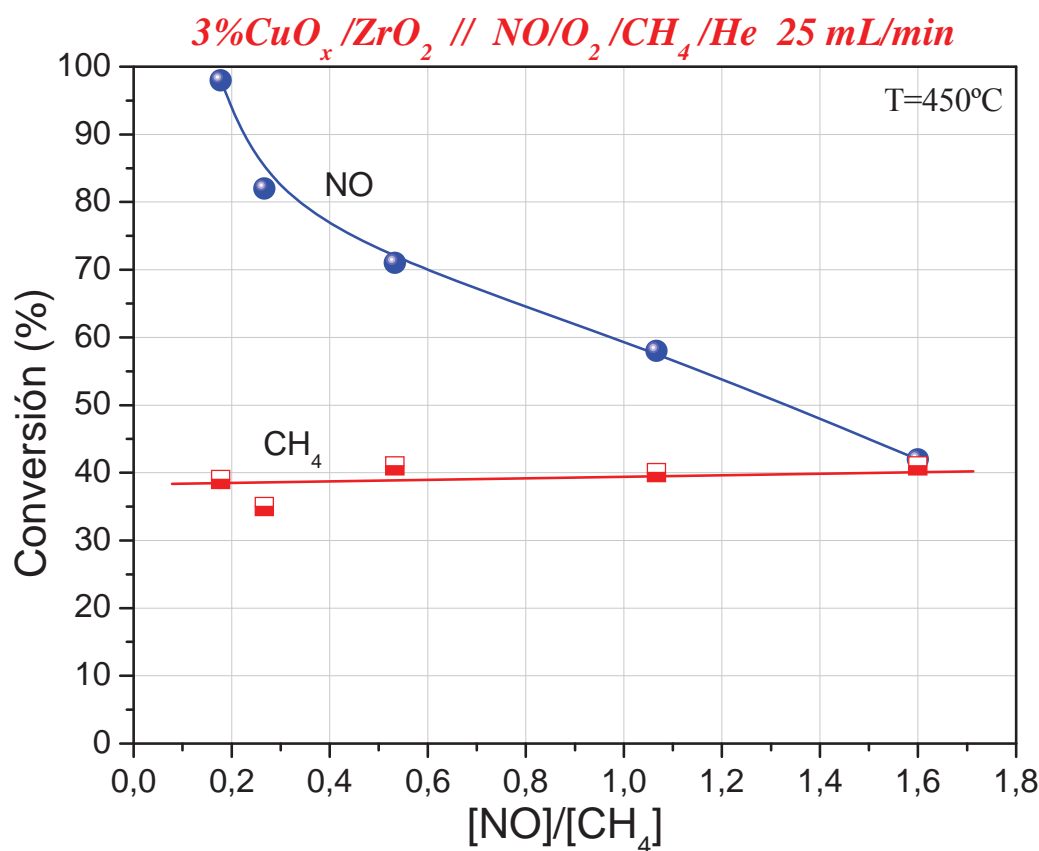


Figura IV-36.- Influencia de la relación  $[\text{NO}]/[\text{CH}_4]$  en la mezcla gaseosa empleada, sobre la conversión de NO y metano a 450°C en condiciones  $\text{CH}_4$ -SCR con la muestra 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

Este comportamiento, muestra una alta dependencia cinética del reductor en la etapa limitante de la velocidad para el proceso de reducción de NO, mientras que la oxidación del metano no manifiesta dicha dependencia, probablemente debido a la alta participación de la reacción de oxidación directa de metano.

#### IV.5. Deposición del sistema $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ en placas de acero. Estudio de la actividad catalítica.

Como se ha indicado previamente, uno de los objetivos del presente trabajo ha sido la puesta a punto de un procedimiento de deposición del sistema catalítico sobre un soporte metálico que permita su manipulación y utilización, sin que se afecten las prestaciones catalíticas. Para ello, se ha empleado la técnica de *deposición electroforética (EPD)*, utilizando dos soportes metálicos de tamaños diferentes: en placas metálicas de acero 316 de 2 x 2 cm<sup>2</sup>, que permiten la determinación de su actividad catalítica en el mismo equipo experimental y condiciones que las empleadas para las muestras en polvo estudiadas, y sobre placas circulares de acero 316 de 19,5 cm de diámetro, cuyas medidas de actividad se han realizado en un reactor prototipo diseñado *ex profeso* (Capítulo II).

La actividad catalítica del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  depositado en chapas metálicas de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ , se ha medido usando 16 piezas, que suman un total de 300 mg de catalizador electrodpositado ( $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2/\text{acero}$ ), cantidad idéntica a la utilizada en las experiencias de actividad realizadas con muestras en polvo.

En la Figura IV-37, se presentan los resultados obtenidos en la reacción de reducción catalítica de este sistema electrodpositado, y en la Figura IV-38, las concentraciones consumidas de NO e hidrocarburo, junto con los productos de reacción.

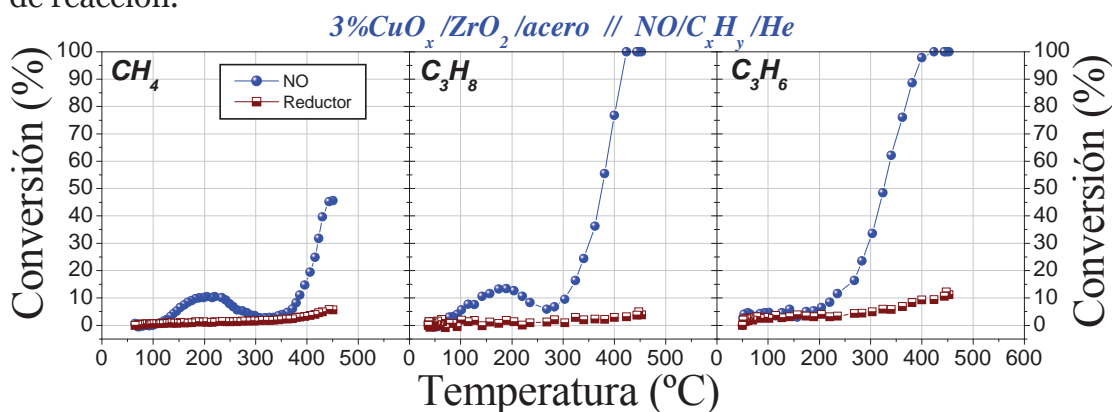


Figura IV-37.-Actividad catalítica de la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2/\text{acero}$ , en la reacción de reducción catalítica de NO con hidrocarburos.

Como puede observarse, se obtienen resultados similares a los obtenidos con el sistema en polvo (Figura IV-13 y Figura IV-14). En todos los casos los consumos de reactivos son estequiométricos para la reacción de reducción catalítica (ecuaciones [IV-7]-[IV-9]). Únicamente en el caso del propeno y para temperaturas superiores a  $375^\circ\text{C}$ , su consumo aumenta por encima del consumo estequiométrico, junto con una baja producción de  $\text{CO}_2$ . Al igual que en el caso de las muestras en polvo, éste consumo adicional se debe a procesos de craqueo que originan la aparición de metano.

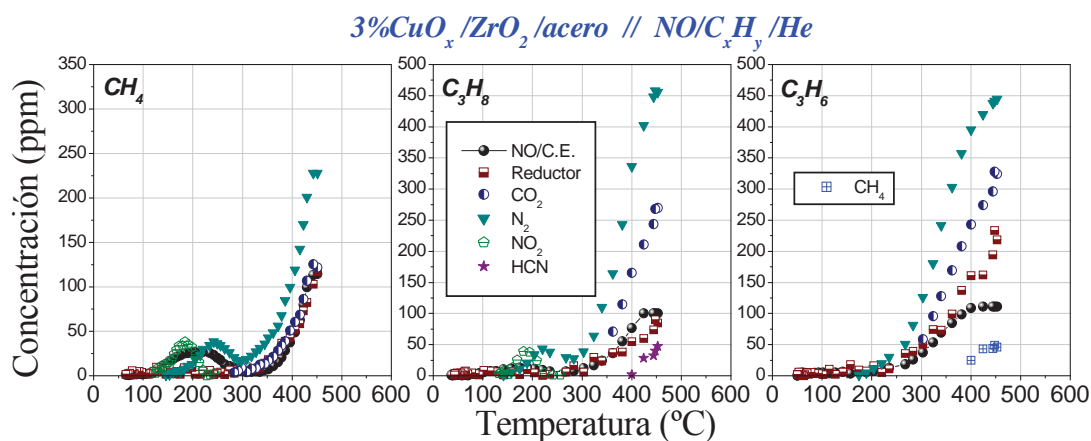


Figura IV-38.- NO e hidrocarburo consumidos durante el proceso de reducción catalítica en  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2/\text{acero}$ , junto con los productos observados en la reacción.

Los resultados obtenidos con el sistema electrodpositado en acero  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2/\text{acero}$ , en la reacción de reducción catalítica selectiva (HC-SCR), recogidos en la Figura IV-39, son asimismo similares a los obtenidos con las muestras en polvo de contenido en cobre similar (Figura IV-21 y Figura IV-23,

2,8 y 3% respectivamente), tanto en actividad como en los productos de reacción obtenidos.

Sólo en el caso de la reacción con metano, se obtienen valores de conversión algo inferiores (32% frente al 49% a 350°C de la muestra en polvo del 3% de cobre). Sin embargo, en la reacción con propeno, el sistema electrodepositado alcanza un alto grado de conversión de NO comparado con la muestra en polvo del 3%, conversión algo inferior a la obtenida con este mismo hidrocarburo en la muestra 2,8% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , lo que parece indicar la existencia de alguna anomalía en la actividad  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR del catalizador 3% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en polvo. Por otro lado, el ligero descenso de la actividad en el sistema electrodepositado, podría estar causado por la pérdida de parte de la superficie del catalizador disponible para interaccionar con los gases de reacción, por el modo en que se compactan las partículas en la capa depositada.

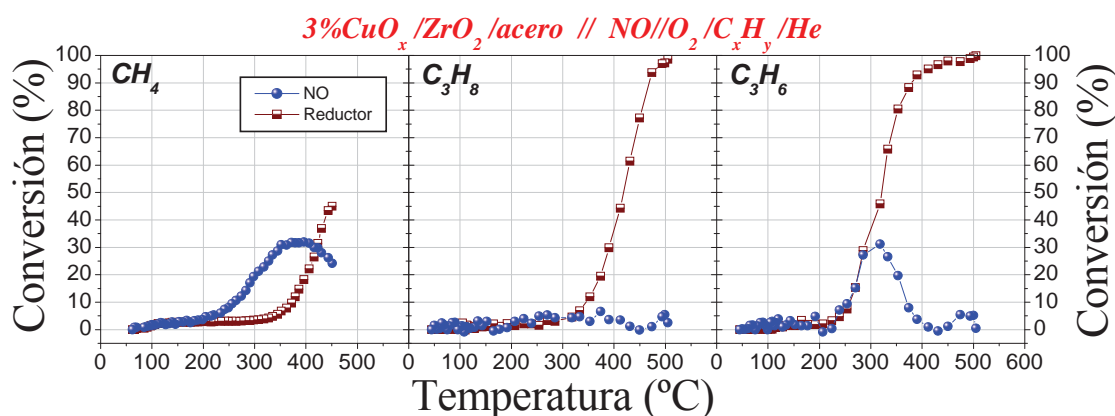


Figura IV-39.- Actividad catalítica de la muestra 3% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2/\text{acero}$ , en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO con hidrocarburos.

Por consiguiente, estos resultados muestran que en términos generales, el procedimiento de deposición utilizado no altera de forma significativa la actividad catalítica del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , permitiendo, sin embargo, un manejo del catalizador más práctico que en el caso de las muestras en polvo.

El estudio del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2/\text{acero}$ , se ha completado con la adaptación para su uso en un *reactor de reflujo*, descrito previamente en el Capítulo II. Para ello, se han empleado 5 piezas metálicas de 19,5 cm de diámetro, conteniendo un total de 8,5 g de 3% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  electrodepositado, usándose una mezcla de reacción con nitrógeno como gas de dilución, compuesta por 500 ppm de NO, 1.000 de  $\text{CH}_4$ , lo que supone una relación  $[\text{NO}]/[\text{CH}_4]=0,5$  similar a la empleada en los ensayos con el reactor de presión atmosférica (0,4), y 5% de  $\text{O}_2$ , y una velocidad de reflujo equivalente a 22 y 25 L/min de gas, lo que corresponde a velocidades espaciales superiores a 220.000  $\text{h}^{-1}$ .

Los resultados obtenidos en ambas condiciones de flujo de la mezcla reactiva se recogen en la Figura IV-40. Como puede observarse, antes de la conmutación del reactor, existe una importante conversión de NO en  $\text{NO}_2$ , no observada previamente en las experiencias de laboratorio en flujo. Esto puede deberse al contacto de NO y oxígeno en la mezcla de reacción durante un periodo de tiempo relativamente alto (30-40 minutos), que favorece la oxidación espontánea de NO a  $\text{NO}_2$  (Capítulo I).

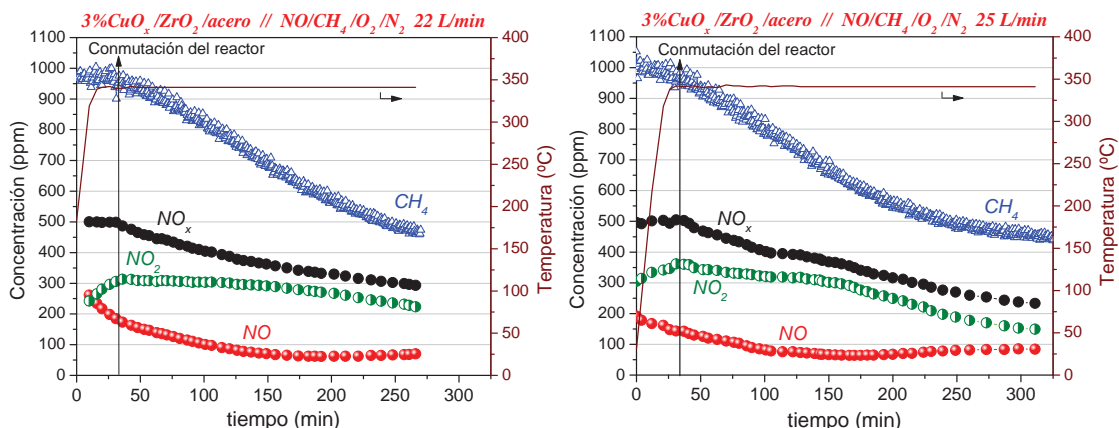


Figura IV-40.- Conversiones de NO, NO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> obtenidas en un reactor prototipo de reflujo trabajando en ciclo cerrado a 22 L/min (221.849 h<sup>-1</sup>), y 25 L/min (252.101 h<sup>-1</sup>), en el proceso CH<sub>4</sub>-SCR.

Tras el contacto de la mezcla con el sistema catalítico a 340°C, se observa la desaparición simultánea de metano y NO<sub>x</sub> presente en la mezcla reactiva. Inicialmente se convierte preferentemente el NO frente al NO<sub>2</sub>, cuya concentración permanece prácticamente constante, y únicamente cuando se alcanzan niveles de NO del orden de las 80 ppm, se observa la desaparición neta de NO<sub>2</sub>. Globalmente, la concentración total de NO<sub>x</sub> decrece desde 500 ppm al comienzo del experimento, hasta unas 250 ppm aproximadamente, al cabo de unos 300 minutos de reacción.

La representación del inverso de la concentración de NO<sub>x</sub> y el logaritmo de la concentración de metano, frente al tiempo de reacción (Figura IV-41), dan lugar a una serie de puntos que se ajustan aproximadamente a una línea recta, con coeficientes de correlación lineal de 0,9990 y 0,996 respectivamente.

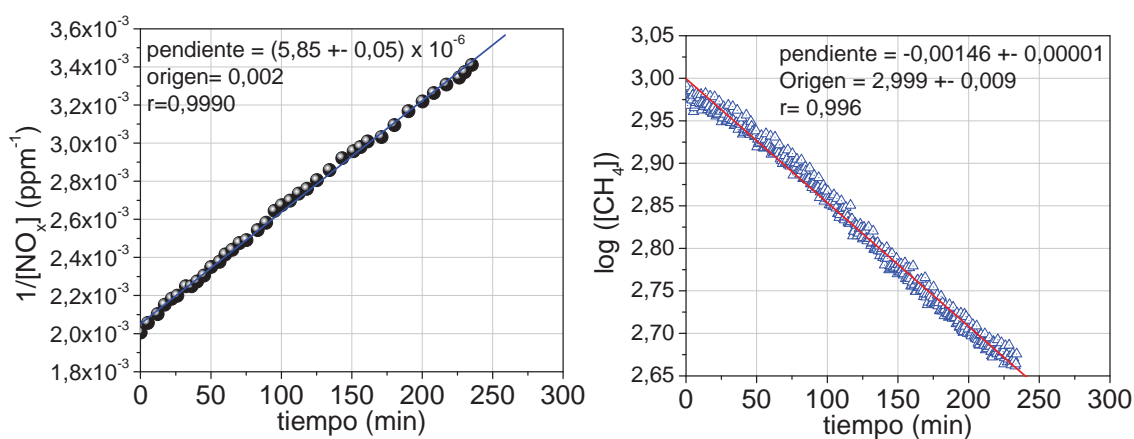


Figura IV-41.- Representación de  $1/[NO_x]$  y  $\log ([CH_4])$  frente al tiempo de reacción en el proceso catalítico CH<sub>4</sub>-SCR.

Para una cinética de primer y segundo orden puede escribirse:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A] \quad \text{ec. [IV-13]}$$



$$-\frac{d[B]}{dt} = k_B[B]^2 \quad \text{ec. [IV-14]}$$

La integración de estas ecuaciones da lugar a:

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k_A t \quad \text{ec. [IV-15]}$$

$$\frac{1}{[B]} - \frac{1}{[B]_0} = k_B t \quad \text{ec. [IV-16]}$$

Por tanto, la dependencia lineal entre  $1/[NO_x]$  y  $\log([CH_4])$  con el tiempo, indica que las ecuaciones cinéticas correspondientes a  $NO_x$  y a  $CH_4$ , se ajustan a una cinética de orden 2 y 1 respectivamente, por lo que puede escribirse:

$$\frac{1}{[NO_x]} - \frac{1}{[NO_x]_0} = k_{NO_x} t \quad k_{NO_x} = (5,85 \pm 0,05) \cdot 10^{-6} (ppm^{-1} \text{ min}^{-1}) \quad \text{ec. [IV-17]}$$

$$\ln\left(\frac{[CH_4]}{[CH_4]_0}\right) = -k_{CH_4} t \quad k_{CH_4} = (6,34 \pm 0,04) \cdot 10^{-4} (\text{min}^{-1}) \quad \text{ec. [IV-18]}$$

Es importante indicar que las bajas conversiones observadas en este reactor para la reacción  $CH_4$ -SCR (2,4 y 0,6% para NO y metano respectivamente, para un ciclo completo\*), puede ser explicada como consecuencia de la alta velocidad espacial utilizada en estas experiencias ( $\approx 220.000 \text{ h}^{-1}$  frente a  $\approx 30.000 \text{ h}^{-1}$  empleada en los ensayos a escala de laboratorio), y a la pérdida de superficie expuesta del catalizador, debido al empaquetamiento de las partículas que forman la capa. Además de ello, como es conocido, en los procesos a escala de planta piloto, los aspectos relacionados con el diseño del reactor y la ingeniería del proceso (*macrocinética*), cobran importancia. En cualquier caso, en este trabajo no se ha pretendido realizar el diseño optimizado del reactor, sino el estudio de la viabilidad de preparar chapas de acero con una capa de los sistemas  $CuO_x/ZrO_2$ , aplicables a procesos a escala de planta piloto.

Los resultados obtenidos permiten concluir que el sistema  $CuO_x/ZrO_2$  electrodepositado en chapas de acero funciona a escala de planta piloto, observándose con el tiempo una disminución clara de la concentración de  $NO_x$ , a pesar de la gran cantidad de  $NO_2$  presente en este sistema a diferencia de la composición de la mezcla en las experiencias de laboratorio, donde prácticamente el 100% del  $NO_x$  se encuentra en forma de NO.

#### IV.6. Resumen y Conclusiones.

En el presente capítulo se ha estudiado la actividad catalítica del sistema  $CuO_x/ZrO_2$  en distintos procesos de eliminación de  $NO_x$ . Éste se ha mostrado inactivo en el proceso de *descomposición catalítica* en ausencia de oxígeno. Sin embargo en presencia del mismo, la aparición de un máximo de conversión de cerca del 55% a  $360^\circ\text{C}$ , junto con la detección de  $NO_2$  y  $N_2O$ , y la ausencia de

---

\* Puesto que el volumen del sistema es de 175 L, para un flujo de 22 L/min, el tiempo que tarda todo el gas en pasar una vez por el reactor es aproximadamente 8 minutos. Empleando las ecuaciones [IV-17] y [IV-18], se obtiene que transcurrido ese tiempo, la concentración de NO y  $CH_4$  es 488 y 994 ppm respectivamente, a partir de las cuales puede calcularse el porcentaje de conversión.

nitrógeno como producto de reacción, sugiere la existencia de un proceso de dismutación de NO, favorecido por la adsorción de NO y oxígeno, y donde la presencia de la fase de cobre es esencial ya que en las mismas condiciones de reacción, el soporte  $\text{ZrO}_2$  no presenta actividad alguna.

El estudio de los procesos de *reducción con hidrocarburos*, en presencia (HC-SCR), y ausencia de oxígeno (HC-CR), han abarcado una parte muy importante del trabajo realizado. En este caso el comportamiento del sistema y la eficacia del proceso se ven influenciadas por la naturaleza del agente reductor utilizado y la superficie expuesta de la fase de cobre soportada. Así, en el proceso de reducción catalítica (HC-CR), este sistema ha mostrado tener una alta actividad en la eliminación de NO con los hidrocarburos utilizados. Dicha actividad se encuentra en el mismo orden que la reactividad química de estos hidrocarburos ( $\text{CH}_4 < \text{C}_3\text{H}_8 < \text{C}_3\text{H}_6$ ), siempre y cuando el porcentaje de cobre en el sistema sea igual o inferior al 3%. Para porcentajes mayores, se alcanzan conversiones de NO del 100% para todos los hidrocarburos a elevadas temperaturas (460-500°C). Un hecho significativo de este proceso, es que en general con el uso de hidrocarburos  $\text{C}_3$ , principalmente propeno, el consumo de reductor es mayor que el necesario desde un punto de vista estequiométrico, lo que indica o bien la presencia de agentes oxidantes sobre la superficie del material catalítico, o bien la existencia de reacciones colaterales de craqueo térmico del hidrocarburo, lo cual podría ocasionar la deposición de restos carbonosos sobre el catalizador. La aparición de una serie de productos colaterales como HCN y metano, apoyan la existencia de craqueo térmico. Además, la existencia de un déficit estequiométrico del  $\text{CO}_2$  producido respecto a la reacción de reducción catalítica, parece indicar que una parte del hidrocarburo reduce el NO sin llegar a su máximo estado de oxidación ( $\text{CO}_2$ ), con lo cual otro de los productos de dicha reacción pueden ser restos carbonosos que se acumulan en la superficie catalítica, producidos por polimerización de especies orgánicas parcialmente oxidadas. Asimismo, la actividad catalítica en esta reacción también está favorecida por la presencia de la fase de cobre soportada, observándose como la actividad aumenta (puesto de manifiesto por el descenso de la temperatura del 25% de conversión), al aumentar la superficie expuesta de dicha fase soportada.

En cuanto al proceso HC-SCR, el sistema catalítico  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  presenta la mejor actividad en la reacción con metano. Aunque el soporte también muestra actividad en este proceso (35% de conversión de NO a 500°C), la presencia de cobre mejora substancialmente la eficacia de la reacción, elevando la conversión y disminuyendo la temperatura del máximo de conversión, conforme aumenta la cantidad del mismo (superficie expuesta), hasta un porcentaje del orden del 3-6% ( $\approx 50\%$  de conversión de NO a 350°C). El propano y propeno presentan peores actividades debido a que a elevada temperatura se favorece su combustión directa con el oxígeno presente en la mezcla de reacción, como consecuencia de su mayor reactividad química. A diferencia del comportamiento de este sistema en la reacción de reducción catalítica, en el proceso HC-SCR el grado de actividad en función de la temperatura presenta un máximo y no aparecen productos colaterales adicionales procedentes de reacciones de craqueo térmico de los hidrocarburos utilizados.

Durante el estudio del proceso  $\text{CH}_4$ -SCR se ha observado para el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  una alta estabilidad con el tiempo de reacción, no apreciándose

descensos significativos de la actividad durante un espacio de 15 horas. Sin embargo, la adición de vapor de agua a la mezcla de reacción hace disminuir la actividad catalítica, si bien de forma reversible, recuperándose la actividad inicial tras eliminar el vapor de agua. En el caso de la reacción con metano, la adición de agua produce un llamativo incremento de la actividad en la reducción de NO por encima de  $\approx 425^\circ\text{C}$ , lo que a falta de otras pruebas, podría indicar la disminución de la cantidad de agua adsorbida a dicha temperatura y la participación de complejos procesos de oxidación homogéneos, donde el agua podría actuar como agente oxidante del NO, lo que estaría de acuerdo con la detección (con los hidrocarburos  $\text{C}_3$ ), de una pequeña conversión de NO a  $\text{NO}_2$  por encima de  $425^\circ\text{C}$ , y con los mecanismos que proponen la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  como etapa previa del proceso SCR (Capítulo I). Con los hidrocarburos  $\text{C}_3$  no se observa incremento de la conversión SCR puesto que a temperaturas superiores a  $425^\circ\text{C}$  no presentan actividad en dicho proceso. Otra posibilidad que podría estar actuando conjuntamente con las anteriores consiste en que el agua favoreciese a altas temperaturas la formación de especies  $\text{NO}_x^-$  adsorbidas, de acuerdo con algunos estudios bibliográficos que indican que podría incrementar el oxígeno adsorbido químicamente<sup>{Iwamoto y col., (1977)}</sup>.

El oxígeno incrementa la actividad  $\text{CH}_4$ -SCR (en concentraciones inferiores al 3%), al igual que la disminución de la razón  $[\text{NO}]/[\text{Hidrocarburo}]$ , que además disminuye la temperatura de máxima conversión de NO, lo que indica que una alta concentración de reductor favorece la reacción.

Finalmente se ha observado que el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en polvo, depositado sobre chapas de acero austenítico constituye un modo adecuado de utilizar el catalizador, habiendo mostrado éste, una buena adherencia al acero y un comportamiento catalítico y actividad, similares a los mostrados por el sistema en polvo.

Estos resultados pueden resumirse en las siguientes conclusiones generales:

- 1<sup>a</sup>. Los sistemas  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  no son activos en la *descomposición catalítica* de NO. En presencia de oxígeno, el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  es activo en la dismutación del NO entre  $350$  y  $380^\circ\text{C}$ .
- 2<sup>a</sup>. El  $\text{ZrO}_2$  es activo en el proceso de *reducción catalítica con hidrocarburos* (HC-CR), aunque la presencia de cobre aumenta significativamente la actividad en este proceso. Dicha actividad se encuentra relacionada con la superficie expuesta de la fase de cobre. La actividad en función del hidrocarburo utilizado se incrementa en el orden  $\text{CH}_4 < \text{C}_3\text{H}_8 < \text{C}_3\text{H}_6$ , de acuerdo con la reactividad química de estos hidrocarburos. Se han detectado reacciones colaterales, especialmente con el empleo de propeno, que dan lugar a la formación de subproductos como HCN y metano, procedente este último de reacciones de craqueo, que podrían generar asimismo depósitos carbonosos en el catalizador. Estas reacciones secundarias se ven favorecidas por la presencia de cobre.
- 3<sup>a</sup>. El  $\text{ZrO}_2$  es activo en el proceso de *reducción catalítica selectiva con hidrocarburos* (HC-SCR), siendo el metano el más activo de los reductores estudiados ( $\text{CH}_4 > \text{C}_3\text{H}_6 > \text{C}_3\text{H}_8$ ), con una conversión de NO del 35%

a 500°C. En el caso de los hidrocarburos  $C_3$  aparecen subproductos como HCN y metano, consecuencia de la existencia de reacciones colaterales, siendo la más importante de ellas la reacción de combustión directa con el oxígeno presente a elevadas temperaturas.

- 4<sup>a</sup>. La presencia de cobre en la superficie de  $ZrO_2$  ( $CuO_x/ZrO_2$ ), incrementa significativamente la actividad de éste soporte en los procesos HC-SCR, estando relacionada dicha actividad con la superficie expuesta de la fase de cobre. En este caso, la actividad en función del hidrocarburo es inversa a la propia reactividad química de éste ( $CH_4 \gg C_3H_6 > C_3H_8$ ), debido probablemente a que se evita la competencia de la reacción de combustión directa de éste con el oxígeno presente. Como productos de reacción sólo se obtiene  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ . Las únicas reacciones colaterales de importancia son la combustión directa del hidrocarburo con oxígeno a elevadas temperaturas, y la oxidación de NO a  $NO_2$  por encima de los 380-400°C, exclusivamente con los hidrocarburos  $C_3$ , temperaturas a las cuales no presentan actividad SCR.
- 5<sup>a</sup>. No se han observado procesos de desactivación importantes del sistema  $CuO_x/ZrO_2$  durante 15 horas de trabajo en condiciones  $CH_4$ -SCR. El vapor de agua inhibe de forma general la actividad de este sistema tanto en los procesos HC-CR, como HC-SCR, incluyendo los procesos colaterales de combustión directa del hidrocarburo con oxígeno, y las reacciones que generan HCN, metano, etc. Esta desactivación es reversible, y el sistema recupera completamente su actividad inicial tras eliminar el vapor de agua en la mezcla de reacción. No obstante, en la reacción  $CH_4$ -SCR y a temperaturas superiores a 425°C, la adición de agua incrementa la actividad catalítica, lo que podría indicar la oxidación homogénea del NO a  $NO_2$  por parte del vapor de agua y, o un incremento en los procesos de adsorción.
- 6<sup>a</sup>. En el proceso  $CH_4$ -SCR catalizado por el sistema  $CuO_x/ZrO_2$ , se produce un incremento de la actividad en la conversión de NO al disminuir la velocidad espacial del gas de reacción, la utilización de un exceso de reductor y, o el incremento de la concentración de oxígeno en la mezcla de reacción hasta un 3% del mismo. Por otro lado, la conversión del metano permanece constante independientemente de la concentración de oxígeno y de la relación NO/ $CH_4$ , en condiciones SCR.
- 7<sup>a</sup>. En las pruebas del sistema  $CuO_x/ZrO_2$  electrodepositado en chapas de acero utilizado en ensayos a escala de laboratorio, dicho sistema presenta un comportamiento catalítico similar al del sistema en polvo, tanto en los procesos HC-CR como HC-SCR estudiados. En los ensayos realizados en el reactor prototipo de reflujo, se observa la formación inicial de  $NO_2$  en la mezcla de reacción, presentando el sistema actividad también en la conversión de este óxido de nitrógeno. Se ha observado un orden global de reacción 2 para el  $NO_x$  y 1 para el  $CH_4$ .



## Capítulo V. Estudio de los procesos de adsorción de NO, Oxígeno e Hidrocarburos en los sistemas $\text{ZrO}_2$ y $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

### V.1. Introducción.

Los procesos catalíticos heterogéneos transcurren en todos los casos a través de procesos de adsorción de algunos de los reactivos en la superficie del catalizador. De forma genérica estos procesos pueden tener lugar mediante un mecanismo de tipo *Langmuir-Hinshelwood*, en el cual los reactivos son adsorbidos en la superficie y entonces reaccionan para producir los productos de reacción; o mediante un mecanismo de tipo *Eley-Rideal*, donde únicamente uno de los reactivos es adsorbido y reacciona con el otro en la fase gas. Por ello, el conocimiento de las especies presentes en la superficie de un sistema catalítico durante su actividad, es sumamente valioso. Existe un gran número de estudios donde se recogen los posibles mecanismos e intermedios de reacción para los diferentes procesos catalíticos de eliminación de óxidos de nitrógeno, desde el clásico de Bosch y Janssen<sup>{Bosch y Janssen, (1988)}</sup>, hasta otros algo más recientes<sup>{Armor, (1992); Centi y Perathoner, (1995); Shelef, (1995); Parvulescu y col., (1998); Fonema y Ying, (2001)}</sup>. En todos ellos se utilizan distintas técnicas experimentales, siendo de las más importantes para este fin la *espectroscopia infrarroja*, y la *adsorción-desorción a temperatura programada*. La primera de ellas, proporciona información sobre la naturaleza de las diferentes especies superficiales presentes, y la segunda mide fundamentalmente la estabilidad y energía de la interacción de dichas especies con la superficie del catalizador.

La interacción de NO con las superficies de óxidos ha sido muy estudiada en los últimos años:  $\text{CeO}_2$ <sup>{Martínez Arias y col., (1995)}</sup>,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>{Schraml-Marth y col., (1992)}</sup>,  $\text{ZrO}_2$ <sup>{Pozdnjakov y Filimonov, (1973); Indovina y col., (1991); Miyata y col., (1995); Delahay y col., (1997); Hadjiivanov y col., (2002); Tsyntarski y col., (2002)}</sup>,  $\text{CuO}$ <sup>{Shimokawabe y col., (1992)}</sup>,  $\text{CuO}$  soportado sobre óxidos<sup>{Delahay y col., (1997)}</sup>,  $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>{Fu y col., (1991)}</sup>,  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2(\text{Ag})$ <sup>{Sadykov y col.,</sup>

(2001)},  $\text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$  {Tsytarski y col., (2002)}. En estos trabajos previos, se ha puesto de manifiesto la gran variedad de especies adsorbidas que puede generar el NO por interacción con la superficie de dichos materiales. Esta molécula posee un electrón desapareado en un orbital antienlazante  $\pi_{2p}^*$  (Figura V-1), presentando un orden de enlace de 2,5 y un número de onda para la vibración de tensión en fase gaseosa de  $1.876 \text{ cm}^{-1}$  {Nakamoto, (1997)}. El electrón desapareado puede transferirse con facilidad, resultando el ión *nitrosonio* también llamado *cation nitrosilo*  $\text{NO}^+$ , mucho más estable que el NO, con un orden de enlace 3, y un número de onda para la vibración del enlace N-O de  $2.273 \text{ cm}^{-1}$  {Nakamoto, (1997)}. Por otro lado, la adición de un electrón a este orbital produce el *anión nitrosilo*  $\text{NO}^-$ , que posee un orden de enlace de 2, y un número de onda más bajo que el NO,  $\approx 1.366 \text{ cm}^{-1}$  {Nakamoto, (1997)}, y por tanto es mucho menos estable.

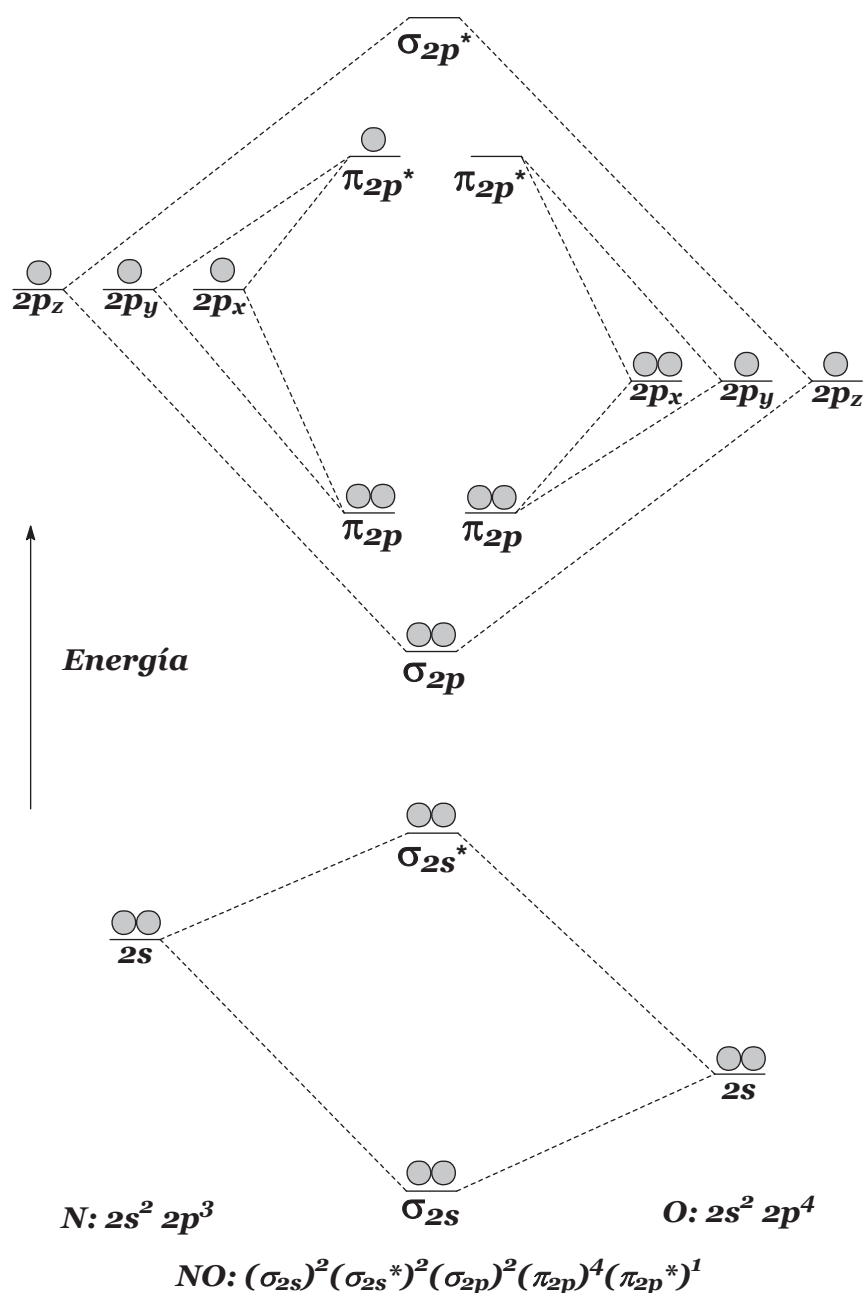
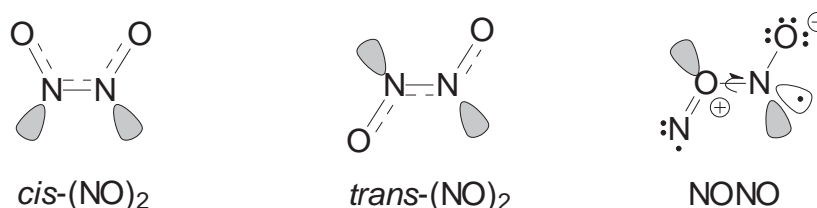


Figura V-1.- Diagrama de orbitales moleculares y configuración electrónica para el NO.



Debido a su configuración electrónica, el NO actúa como un donador  $\sigma$  y aceptor  $\pi$ , por lo que la coordinación de esta molécula a un ácido de Lewis (como pueden ser los centros de adsorción  $M$ , en una superficie óxido), a través del átomo de nitrógeno, se produce junto con una transferencia parcial de carga desde el orbital  $\sigma_{2s}^*$  (de carácter débilmente antienlazante), originando un incremento en el orden de enlace. La formación de un enlace de retrodonación- $\pi$ , aunque no es tan fácil como el que establece la molécula de CO, es también posible, resultando un descenso en la energía de los modos de tensión del enlace N-O. Generalmente con la notación  $\text{NO}^{\delta+}$  o  $\text{NO}^{\delta-}$  se pretende indicar la carga parcial del ligando NO coordinado al metal, aunque de forma abreviada es usual escribirlo como  $\text{NO}^+$  o  $\text{NO}^-$ . Por tanto, cuando el mononitrosilo se forma a través de un enlace  $\sigma$  ( $\text{NO}^{\delta+}$ ), el número de onda de vibración suele situarse por encima del número de onda del NO gaseoso ( $1.876 \text{ cm}^{-1}$ ). No obstante, con cationes de baja valencia, ricos en electrones  $d$  se favorece la formación de enlaces por retrodonación- $\pi$  ( $\text{NO}^{\delta-}$ ), y los modos de tensión N-O pueden caer por debajo de  $1.876 \text{ cm}^{-1}$  {Hadjivanov, (2000)}.

Estos *mononitrosilos metálicos* (M-NO), son las únicas especies detectadas tras la adsorción de NO a temperatura ambiente sobre cationes sin electrones  $d$  ( $d^0$ ), como es el caso de los alcalinos y los alcalinotérreos y otros metales de transición ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ), con la excepción de algunos cationes como  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$ , que no son capaces de adsorber esta molécula {Hadjivanov, (2000)}. Por el contrario sobre metales con electrones  $d$  se detecta además la formación de otras especies como los *dinitrosilos metálicos*  $\text{M}(\text{NO})_2$ , y *dímeros de NO* (Figura V-2), adsorbidos sobre la superficie.



**Figura V-2.-** Isómeros de  $(\text{NO})_2$ : isómero *cis*  $\nu_s(\text{N-O}) = 1.870\text{-}63 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{N-O}) = 1.785\text{-}60 \text{ cm}^{-1}$ ; isómero *trans*  $\nu_{as}(\text{N-O}) = 1.764 \text{ cm}^{-1}$ ; isómero NONO  $\nu(\text{-O=N}) = 1.778 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{O=N-}) = 1.690 \text{ cm}^{-1}$  {Laane y col., (1986)}.

En el caso del cobre, en el catión divalente  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ), se observa la formación de especies mononitrosilo  $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ , que aparecen en el intervalo espectral  $1.964\text{-}1.845 \text{ cm}^{-1}$  {Hadjivanov, (2000)}, no formándose dinitrosilos con éste catión. Por otro lado, la especie  $\text{Cu}^+$  ( $3d^{10}$ ), forma mononitrosilo de cobre (I)  $\text{Cu}^+\text{-NO}$ , con números de onda en el intervalo  $1.820\text{-}1.740 \text{ cm}^{-1}$ , habiéndose indicado que puede tener un importante papel como intermedio en un mecanismo *redox* de los procesos SCR (Capítulo I). Se ha observado que ésta especie  $\text{Cu}^+\text{-NO}$ , es inestable en algunos sistemas como  $\text{Cu-ZSM-5}$  {Fu y col., (1991)}, donde muestra cierta tendencia a formar dinitrosilos  $\text{Cu}^+(\text{NO})_2$ , los cuales se encuentran bien caracterizados por dos bandas de absorción en los intervalos  $1.827\text{-}1.823 \text{ cm}^{-1}$  y  $1.735\text{-}1.729 \text{ cm}^{-1}$  {Hadjivanov, (2000)}. Además, se ha comprobado que la concentración de estos dinitrosilos disminuye con el tiempo en una atmósfera de NO {Hadjivanov, (2000) y referencias internas}, proponiéndose que esta reacción ocurre a través de la transformación de dinitrosilos  $\text{Cu}^+(\text{NO})_2$ , en especies  $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ ,  $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^-$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , indicando su posible relevancia en los procesos de descomposición catalítica de NO {Aylor y col., (1995)}.

Cuando el NO se adsorbe en superficies que poseen propiedades fuertemente oxidantes o se coadsorbe con oxígeno, generalmente se observan especies derivadas de la oxidación del NO. De hecho, los productos que aparecen tras la coadsorción de NO y O<sub>2</sub> son similares a los observados tras la adsorción de NO<sub>2</sub>. Las principales especies adsorbidas detectadas han sido<sup>{Hadjivanov, (2000) y referencias internas}</sup>, el ión *nitrosonio* (NO<sup>+</sup>), y especies de tipo *nitrato* (-ONO<sub>2</sub><sup>-</sup>), *nitrito* (-ONO<sup>-</sup>), y *nitro* (-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), que de forma conjunta se pueden designar como NO<sub>x</sub><sup>-</sup>, donde x=2, 3. El primero de ellos se ha detectado en zeolitas y óxidos tras la adsorción de NO (junto con reducción de los sitios catiónicos), o NO<sub>2</sub>. Este ión nitrosonio adsorbido es térmicamente estable, pero reacciona fácilmente con agua liberando N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otro lado, las especies NO<sub>x</sub><sup>-</sup> (x=2,3) son producidas siempre tras la coadsorción de NO y O<sub>2</sub>, o NO sobre superficies ricas en oxígeno superficial reactivo, y en muestras con acidez Lewis, como por ejemplo CeO<sub>2</sub><sup>{Martínez Arias y col., (1995)}</sup> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>{Schraml-Marth y col., (1992)}</sup>. Estas especies iónicas son productos térmicamente estables, y son por tanto potenciales intermedios de reacción del proceso SCR. Se han encontrado también otras especies adsorbidas de tipo molecular como el N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NO<sub>2</sub> sobre todo en zeolitas, las cuales se eliminan fácilmente por evacuación a temperatura ambiente<sup>{Hadjivanov, (2000) y referencias internas}</sup>.

La formación de especies NO<sub>x</sub><sup>-</sup> (x=2,3), también se ha observado en diferentes superficies sin ninguna evidencia de la reducción de la muestra<sup>{Hadjivanov, (2000) y referencias internas}</sup>, y simultáneamente, se ha encontrado la formación de N<sub>2</sub>O. La aparición de estas especies se explica generalmente por desproporción del NO, como consecuencia de la existencia del siguiente equilibrio característico del NO:



Un aspecto importante a destacar de los nitratos y nitritos adsorbidos en las superficies de óxidos, es que pueden actuar como ligandos *monodentados* o *bidentados (quelatos)*<sup>{Albert y Yates, (1987)}</sup>, uniéndose a uno o varios átomos (*ligando puente*), de la superficie, donde tanto el nitrógeno como el oxígeno pueden participar en el enlace, lo que en muchos casos da lugar a la existencia de gran cantidad de especies superficiales diferentes, como se muestra en la Figura V-3 y Figura V-4, muy similares desde el punto de vista de la espectroscopia infrarroja.

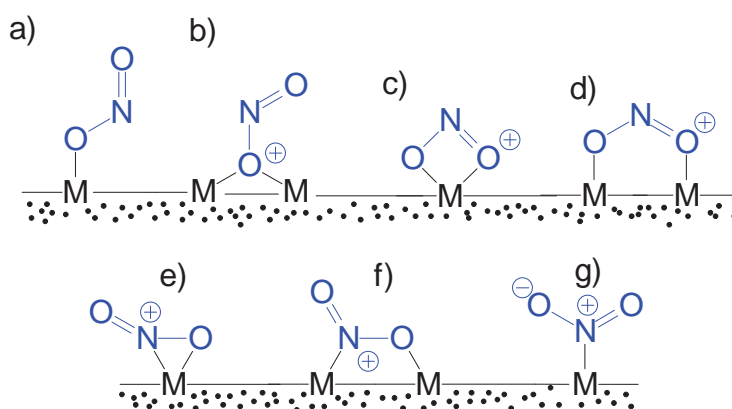


Figura V-3.- Algunas estructuras de especies superficiales NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, a) nitrito monodentado, b) nitrito monodentado puente, c) nitrito bidentado quelato, d) nitrito bidentado puente, e) nitrito-nitro quelato, f) nitrito-nitro puente, g) nitro. Por simplicidad, en el caso de varias formas resonantes, únicamente se ha representado una de las formas canónicas.

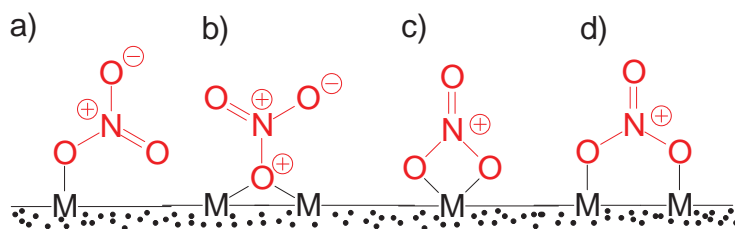


Figura V-4.- Algunas estructuras de especies superficiales  $NO_3^-$ , a) nitrato monodentado, b) nitrato monodentado puente, c) nitrato bidentado quelato, d) nitrato bidentado puente.

La disminución de la simetría de las especies  $NO_x^-$  ( $x=2,3$ ), como consecuencia de la adsorción superficial, da lugar a la aparición de varios modos de tensión N-O, cuyos números de onda van a depender del tipo de especie adsorbida y de la intensidad de la interacción, tal y como queda reflejado en el diagrama de la Figura V-5.

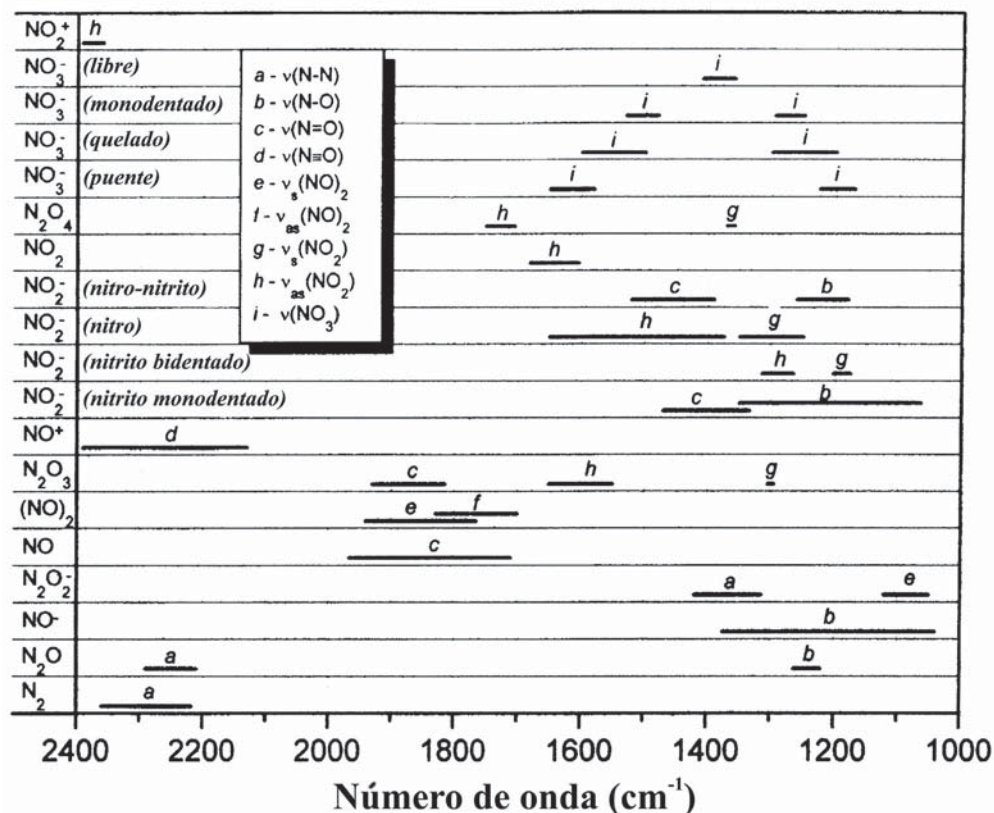


Figura V-5.- Diagrama de correlación en el que se muestra el intervalo espectral de los modos de vibración correspondientes a los enlaces N-N y N-O de diversas especies adsorbidas  $N_xO_y$  {Hadjiivanov, (2000)}.

El estudio de las especies adsorbidas que pueden producirse en la coadsorción de NO con hidrocarburos también reviste un gran interés en relación al mecanismo del proceso HC-SCR. En presencia de reductores hidrocarbonados, pueden generarse diversas especies carbonadas que actúen como intermedios o productos de reacción, como por ejemplo nitritos orgánicos y nitrocompuestos, cianidas, isocianatos, etc. Se ha observado en distintos sistemas, como zeolitas intercambiadas con cobre {Centi y Perathorner, (1996); Hadjiivanov y col., (1996); Adelman y col., (1996); Hadjiivanov y Dimitrov, (1999); Lobree y col., (1999)}, con cobalto {Adelman y col., (1996); Sun y col., (1997)}, con hierro {Chen y col., (1998); Hadjiivanov y col., (1999)}, con manganeso {Aylor y col., (1997)}, y Na-

mordenita<sup>{Satsuma y col., (1997)}</sup>, así como en otros sistemas no zeolíticos como el cobre soportado sobre alúmina<sup>{Centi y Perathoner, (1996)}</sup>, y plata e iridio soportado sobre  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ <sup>{Haneda y col., (1997)}</sup>, que el orden de reacción HC-SCR es mayor frente a los hidrocarburos que frente al  $\text{NO}_x$ , lo que sugiere que el hidrocarburo reacciona con especies de  $\text{NO}_x$  preadsorbido en el catalizador, lo que está de acuerdo con el hecho de que las especies adsorbidas  $\text{NO}_3^-$  interaccionan fácilmente con reductores hidrocarbonados<sup>{Hadjiivanov, (2000)}</sup>, apuntando algunos investigadores que el grado de interacción de los nitratos superficiales con los hidrocarburos determina la actividad catalítica del proceso HC-SCR<sup>{Adelman y col., (1996)}</sup>. Como resultado de esta interacción entre las especies  $\text{NO}_x^-$  adsorbidas e hidrocarburos, se ha observado la formación de depósitos orgánicos conteniendo nitrógeno, consistentes principalmente en compuestos orgánicos de tipo nitro y, o nitrito<sup>{Hadjiivanov, (2000) y referencias internas}</sup>, que descomponen térmicamente produciendo especies superficiales de tipo CN y, o NCO<sup>{Adelman y col., (1996)}</sup>.

Como resultado de las investigaciones realizadas, se encuentra bastante bien documentada la formación de las múltiples especies del tipo  $\text{N}_x\text{O}_y$  y  $\text{C}_x\text{N}_y\text{O}_z$  sobre gran variedad de superficies, como se pone de manifiesto en la revisión bibliográfica de Hadjiivanov<sup>{Hadjiivanov, (2000)}</sup>. No obstante, a pesar de la gran cantidad de publicaciones sobre el tema, las interpretaciones de los espectros infrarrojos propuestas por diferentes autores son bastante contradictorias. Las especies formadas por adsorción en superficies óxido presentan bandas de absorción infrarroja en un amplio intervalo de números de onda  $2.400\text{-}1.000\text{ cm}^{-1}$  (Figura V-5). La formación simultánea de un gran número de especies diferentes (nitratos, nitros, nitritos,  $\text{NO}_2$  adsorbido, etc.), con números de onda de vibración muy próximos entre sí, junto con las bandas debidas a la muestra, hace que la asignación de las bandas e identificación de los compuestos adsorbidos sea en algunos casos hartó difícil.

En el presente capítulo se ha realizado el estudio de las especies adsorbidas sobre el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  y el soporte  $\text{ZrO}_2$ , producidas como consecuencia de la interacción con distintas mezclas gaseosas de composición similar a las utilizadas en el estudio de la actividad catalítica de estos sistemas (Capítulo IV). Con este fin, se han empleado las técnicas de *desorción térmica programada (DTP)*, *reactividad a temperatura programada (RTP)*, y *espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)*.

En primer lugar se aborda el estudio de las especies desorbidas (He-DTP), tras la exposición de los sistemas mencionados a  $\text{NO}/\text{He}$  y a mezclas de  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{He}$ , comprobando los efectos de distintos tratamientos térmicos previos, en atmósfera oxidante e inerte. Posteriormente se ha realizado un estudio similar utilizando mezclas reactivas  $\text{CH}_4/\text{He}$  (RTP), con el fin de estudiar la interacción de las especies adsorbidas con metano presente en la mezcla gaseosa. Tras el estudio de desorción a temperatura programada, se analiza la naturaleza de las especies adsorbidas y su estabilidad térmica mediante espectroscopia FT-IR de transmisión.

## V.2. Estudio por desorción térmica programada de la interacción de $\text{ZrO}_2$ con $\text{NO}$ y $\text{NO}/\text{O}_2$ .

El estudio de la adsorción de  $\text{NO}$  y su coadsorción junto con oxígeno se ha efectuado sobre la superficie del óxido de circonio, previamente activado

mediante un tratamiento a  $300^\circ\text{C}$  en atmósfera oxidante (20%  $\text{O}_2/\text{He}$ ). Las condiciones experimentales empleadas, así como la metodología se ha descrito detalladamente en el Capítulo II.

En la Figura V-6, se recogen los perfiles globales de desorción a temperatura programada obtenidos con un *detector de conductividad térmica* (TCD), tras la adsorción de 1.000 ppm de NO en helio, a 25 y  $550^\circ\text{C}$  respectivamente.

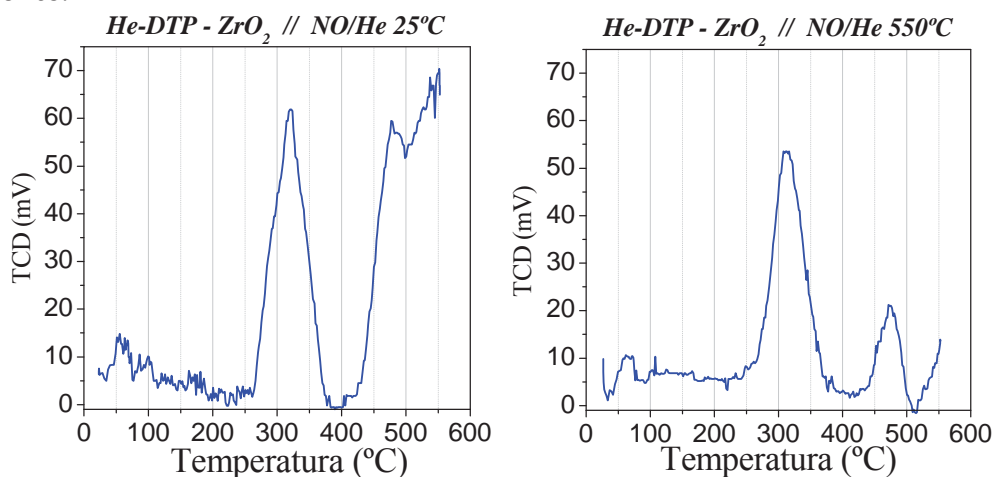


Figura V-6.- Perfiles de desorción térmica (DTP), tras la adsorción de NO sobre  $\text{ZrO}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  (izquierda), y  $550^\circ\text{C}$  (derecha).

Como puede observarse, la intensidad del proceso de desorción centrado en torno a  $320^\circ\text{C}$  es similar en ambos casos, mientras que el que aparece por encima de  $400^\circ\text{C}$  es más intenso tras la adsorción a menor temperatura, consecuencia, como se verá a continuación, de una intensa desorción de agua. Con el fin de identificar los procesos de desorción relacionados con estas señales, se han registrado los perfiles correspondientes a distintas relaciones  $m/q$  haciendo uso de un *espectrómetro de masas*. De este modo, en la Figura V-7 se representa la intensidad iónica de los fragmentos correspondientes a las relaciones  $m/q$  18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{N}_2$ , CO), 30 (NO), 32 ( $\text{O}_2$ ), 44 ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ), y 46 ( $\text{NO}_2$ ), para ambas experiencias de adsorción a 25 y  $550^\circ\text{C}$ .

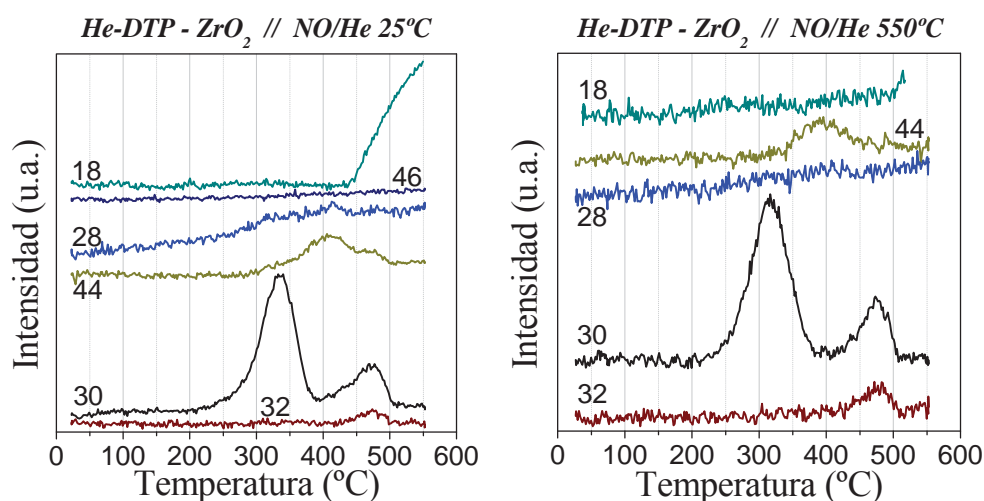


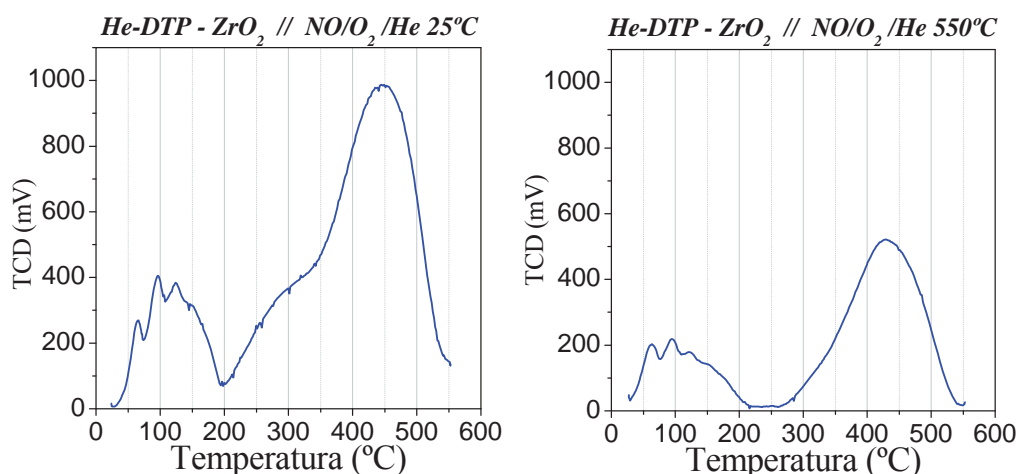
Figura V-7.- Perfiles DTP correspondientes a las relaciones  $m/q$  indicadas, tras la adsorción de NO sobre  $\text{ZrO}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  (izquierda), y  $550^\circ\text{C}$  (derecha).



Hay que indicar que estas curvas de intensidad iónica han sido trasladadas verticalmente con el fin de evitar que se crucen. Puesto que la intensidad iónica se encuentra afectada por pequeñas modificaciones en la presión de trabajo en la cámara de medida, lo cual se encuentra relacionado con el flujo de gas (muestra), que penetra en dicha cámara, no es posible comparar distintos perfiles obtenidos en diferentes experiencias de adsorción, como las mostradas en la Figura V-7.

Como puede observarse en dicha figura, los perfiles son en general similares, tanto en la adsorción realizada a 25°C como a 550°C, existiendo un proceso de desorción de NO ( $m/q$  30), en torno a 325°C, y otro de desorción conjunta de NO y oxígeno ( $m/q$  32), a mayor temperatura ( $\approx 474^\circ\text{C}$ ). El resto de las especies son desorbidas en menor cantidad, a excepción del agua ( $m/q$  18), en la experiencia realizada a 25°C, donde se observa una desorción de este compuesto a partir de 450°C, correspondiente al agua fisisorbida en la superficie del óxido y no eliminada en el tratamiento previo con oxígeno a 300°C. Finalmente las relaciones  $m/q$  44 y 28 presentan una señal muy poco intensa con máximos a temperatura superior a 300°C, lo que podría indicar la desorción de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ , procedente este último de la descomposición térmica de especies carbonato superficiales, no eliminadas completamente durante el tratamiento de calcinación a 300°C inicial (véase Capítulo III). Finalmente, en ninguno de los dos casos estudiados se observa la desorción de  $\text{NO}_2$  ( $m/q$  46).

En la Figura V-8, se muestran los perfiles de desorción correspondientes a las experiencias de coadsorción de NO (1.000 ppm), y oxígeno (3%), -mezcla en helio- sobre  $\text{ZrO}_2$ , a 25 y 550°C. Como puede observarse, la forma de los perfiles cambia notablemente respecto de los obtenidos tras la adsorción de NO sobre este mismo sustrato (Figura V-6), siendo además la intensidad de la señal muy superior, lo que indica que la presencia de oxígeno en la mezcla gaseosa favorece la adsorción de NO en la superficie del óxido de circonio, probablemente a través de procesos de adsorción reactiva, generando especies superficiales más oxidadas que el NO ( $(\text{NO}_x)_{\text{ads}}$ ).



**Figura V-8.-** Perfiles de desorción térmica (DTP), tras la coadsorción de NO y  $\text{O}_2$ , sobre  $\text{ZrO}_2$  a 25°C (izquierda), y 550°C (derecha).

\* Generalmente  $\text{NO}_x$  designa tanto al NO como al  $\text{NO}_2$  (Capítulo I), sin embargo en el contexto de este capítulo se ha utilizado  $(\text{NO}_x)_{\text{ads}}$  para indicar especies adsorbidas que desorben en forma de NO y  $\text{O}_2$ . En el mismo sentido se utiliza  $(\text{NO})_{\text{ads}}$  para las especies adsorbidas que desorben como NO.



Las señales obtenidas por espectrometría de masas se recogen en la Figura V-9, y como puede observarse, las desorciones de NO ( $m/q$  30), y  $O_2$  ( $m/q$  32), son las principales responsables de la forma del perfil obtenido por TCD. Tras la coadsorción a menor temperatura ( $25^\circ C$ , izquierda), el perfil de desorción de NO ( $m/q$  30), presenta un primer grupo de procesos estrechos a temperaturas de hasta  $200^\circ C$ , con máximos en torno a 66, 98 y  $126^\circ C$ ; y un segundo conjunto de procesos mal definidos entre esta temperatura y los  $550^\circ C$ , con un máximo a  $465^\circ C$ . Únicamente por encima de  $350^\circ C$ , la desorción de NO está acompañada de un proceso muy intenso de desorción de oxígeno. Junto a estas especies mayoritarias, se observa la desorción de cantidades menores de  $N_2O$  ( $m/q$  44 y 28), y  $H_2O$  ( $m/q$  18), así como la ausencia de  $NO_2$  ( $m/q$  46).

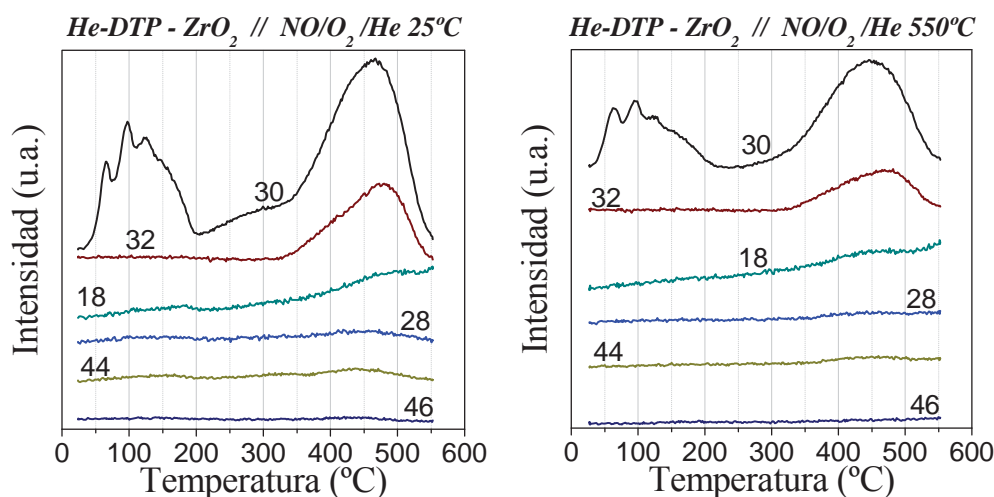
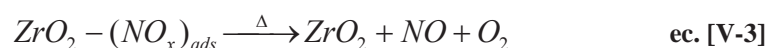
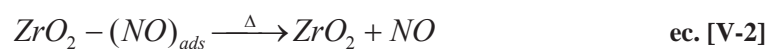


Figura V-9.- Perfiles DTP correspondientes a las relaciones  $m/q$  indicadas, tras la coadsorción de NO y  $O_2$ , sobre  $ZrO_2$  a  $25^\circ C$  (izquierda), y  $550^\circ C$  (derecha).

La coadsorción de NO y  $O_2$  a  $550^\circ C$  produce perfiles de desorción muy similares (Figura V-9, derecha), excepto en el caso de la señal correspondiente al NO ( $m/q$  30), en el intervalo  $200-350^\circ C$ , en el que se observa la desaparición de una banda ancha respecto a la adsorción realizada a  $25^\circ C$ .

A la vista de estos resultados, la interacción de NO con la superficie de  $ZrO_2$  provoca la aparición de especies adsorbidas, que por calentamiento desorben exclusivamente NO en torno a  $325^\circ C$ , y NO acompañado de oxígeno a  $\approx 474^\circ C$ , lo que pone de manifiesto la formación de especies superficiales en un estado de oxidación más alto que el NO. Estos dos procesos, observados previamente en otros óxidos metálicos como son el  $CuO$  {Shimokawabe y col., (1992)}, y  $CuO_x/ZrO_2(Ag)$  {Sadykov y col., (2001)}, deben estar relacionados con la existencia de dos grupos diferentes de especies del tipo de las recogidas en la Figura V-3 y Figura V-4, originadas por adsorción reactiva de NO con especies oxígeno superficiales presentes en el óxido de circonio, y que pueden denominarse genéricamente como  $(NO)_{ads}$  y  $(NO_x)_{ads}$ . Su descomposición térmica tendría lugar a través de los procesos representados en las ecuaciones [V-2] y [V-3].



De esta forma, la coadsorción de NO y oxígeno favorece los procesos de adsorción, de acuerdo con la mayor intensidad de las desorciones en todo el in-

tervalo de temperatura estudiado y especialmente por debajo de 200°C donde se produce la desorción exclusiva de NO, y por encima de 350°C donde se produce la codesorción de NO y oxígeno. Por otra parte, puede observarse como las señales que aparecen son anchas y formadas por varias componentes, por lo que deben corresponder a la desorción de grupos de especies adsorbidas muy similares en su estabilidad térmica, que desorben a temperaturas muy próximas entre sí.

En todos los casos sólo se observa la desorción de pequeñas cantidades de otras especies como  $N_2O$ , procedente de un proceso de dismutación de NO a  $N_2O$  y  $NO_2$ , donde éste último podría a su vez dar lugar a la formación de distintas especies adsorbidas de tipo  $(NO_x)_{ads}$ , tras su interacción con la superficie del óxido.

### V.3. Estudio por desorción térmica programada de la interacción de $CuO_x/ZrO_2$ con NO y $NO/O_2$ .

Los perfiles de DTP obtenidos tras la adsorción de NO en el sistema  $CuO_x/ZrO_2$ , calcinado previamente *in situ* a 300°C en  $O_2/He$  (3%), denominado 3% $CuO_x/ZrO_2(300O_2)$ , se recogen en la Figura V-10, donde aparecen conjuntamente los datos del detector TCD y del espectrómetro de masas.

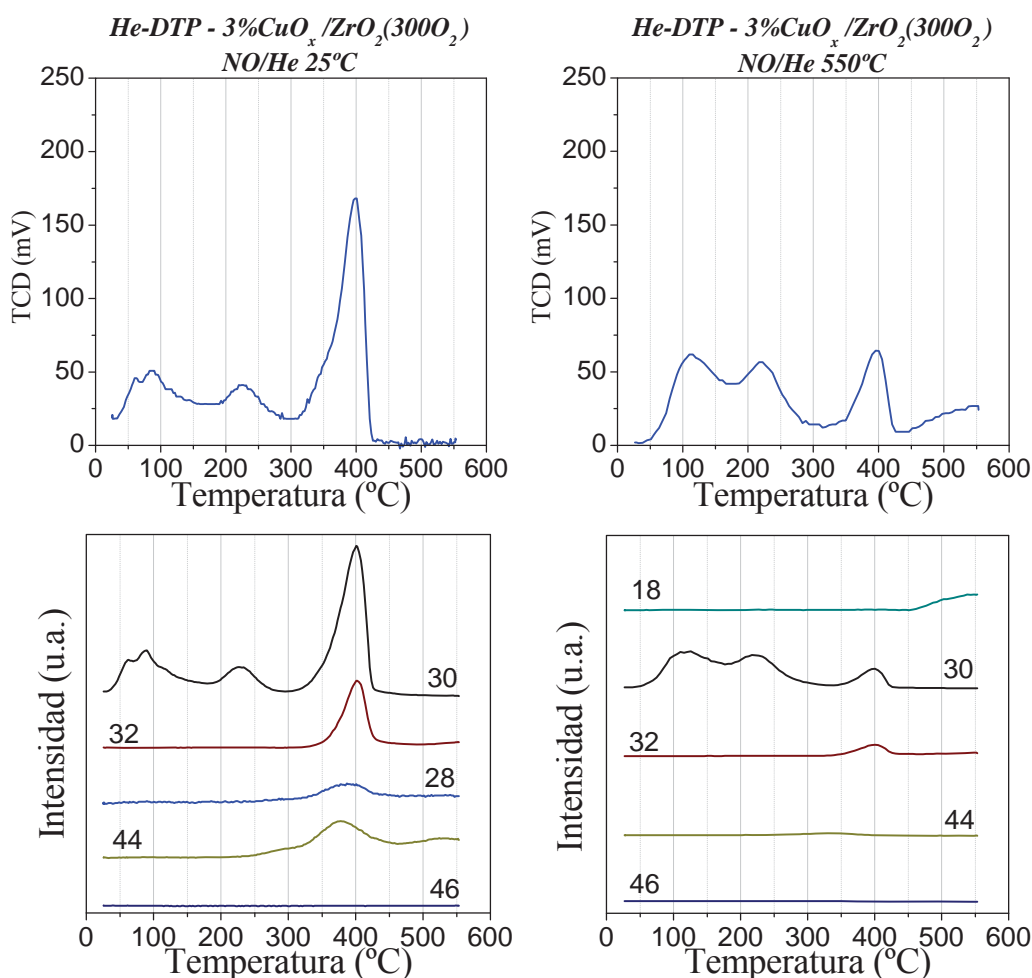


Figura V-10.- Perfiles de desorción térmica tras la adsorción de NO sobre 3% $CuO_x/ZrO_2(300O_2)$ , a 25°C (izquierda), y 550°C (derecha). Señal TCD (arriba), e intensidad iónica de los fragmentos correspondientes a las relaciones  $m/q$  indicadas (abajo).

La adsorción de NO se ha realizado exponiendo la muestra a 1.000 ppm de NO en helio a dos temperaturas, 25 y 550°C, observándose en ambos casos procesos de desorción exclusiva de NO ( $m/q$  30), a temperaturas inferiores a los 300°C, y de codesorción de NO y oxígeno ( $m/q$  32), a temperaturas superiores ( $T > 300^\circ\text{C}$ ), siendo este último proceso mucho más intenso en el caso de la adsorción realizada a 25°C. En estas condiciones se observa asimismo un proceso de desorción correspondiente a las relaciones  $m/q$  28 y 44, probablemente correspondientes a la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  en la superficie del catalizador por reacciones de dismutación de NO, sin la desorción de  $\text{NO}_2$  ( $m/q$  46), debido a su adsorción en la superficie, como se ha apuntado anteriormente en el caso del óxido de circonio  $\text{ZrO}_2$ .

Con el fin de aclarar las razones de la fuerte disminución en la intensidad de los procesos de codesorción de NO y oxígeno tras la adsorción de NO a 550°C, se han realizado experimentos análogos a los anteriores, con muestras  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  tratadas previamente *in situ* a 300°C en atmósfera inerte de helio y denominadas 3% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2(300\text{He})$ . Los resultados obtenidos en dichas condiciones se recogen en la Figura V-11 (detector de conductividad térmica (TCD), y espectrometría de masas).

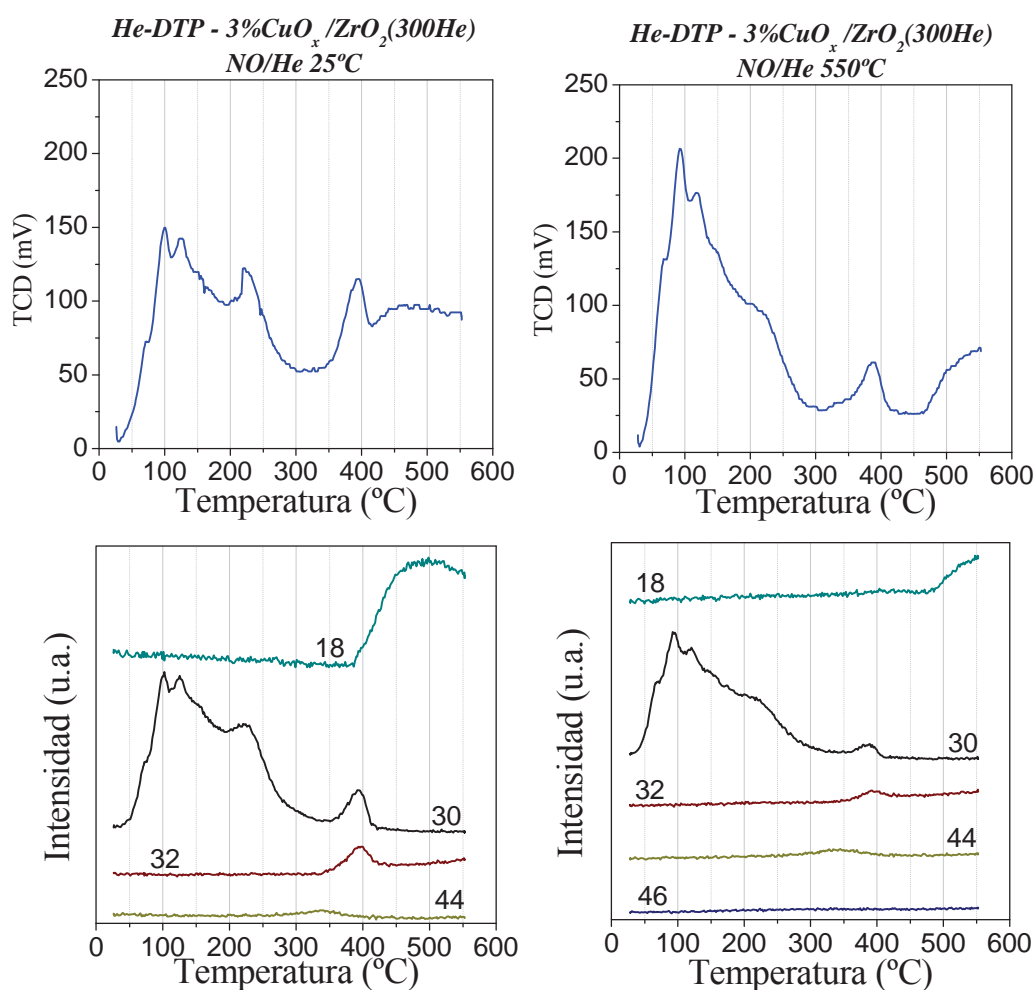


Figura V-11.- Perfiles de desorción térmica tras la adsorción de NO sobre 3% $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2(300\text{He})$ , a 25°C (izquierda), y 550°C (derecha). Señal TCD (arriba), e intensidad iónica de los fragmentos correspondientes a las relaciones  $m/q$  indicadas (abajo).

Como puede observarse, los perfiles presentan bandas anchas a temperaturas inferiores a 300°C (donde se desorbe exclusivamente NO,  $m/q$  30), de cierta similitud por debajo de 200°C, a las obtenidas tras la adsorción de NO y oxígeno sobre  $ZrO_2$  (Figura V-8). Además, independientemente de la temperatura de adsorción de NO (25 ó 550°C), los procesos de codesorción de NO y oxígeno ( $m/q$  32), a temperaturas superiores a 300°C ( $\approx 395^\circ\text{C}$ ), son poco intensos, mostrando por tanto que la formación de las especies  $(NO_x)_{ads}$  requieren la presencia de especies oxígeno superficiales, más numerosas en el sistema  $CuO_x/ZrO_2$  que en el soporte de  $ZrO_2$ , o tras un pretratamiento de oxidación, o durante la adsorción a temperatura ambiente. Otras desorciones observables en estas condiciones son la de  $N_2O$  ( $m/q$  44), a 348°C, y agua ( $m/q$  18), a partir de 390°C.

En resumen, la calcinación de la muestra y la adsorción a baja temperatura (25°C), favorecen la formación de especies que desorben a alta temperatura ( $\approx 395^\circ\text{C}$ ,  $(NO_x)_{ads}$ ), descomponiéndose en NO y oxígeno. Por el contrario, el calentamiento en atmósfera inerte y la adsorción a alta temperatura (550°C), favorecen la formación de especies que desorben a baja temperatura ( $<300^\circ\text{C}$ ,  $(NO)_{ads}$ ) en forma de NO. Estos dos mismos procesos de desorción tienen lugar en el soporte de  $ZrO_2$ , pero a temperaturas más elevadas (325°C  $(NO)_{ads}$ , 475°C  $(NO_x)_{ads}$ ).

Todos estos hechos son congruentes con la influencia que los factores indicados pueden tener sobre las especies de oxígeno presentes en la superficie, y la relación entre la cantidad de dichas especies y la formación de  $(NO_x)_{ads}$ .

Las experiencias de DTP realizadas tras la coadsorción de NO y oxígeno, empleando una mezcla gaseosa compuesta por  $NO(1.000\text{ ppm})/O_2(3\%)/He$ , a 25 y 550°C en la muestra calcinada 3% $CuO_x/ZrO_2(300O_2)$  (Figura V-12), y en la muestra calentada en atmósfera inerte 3% $CuO_x/ZrO_2(300He)$  (Figura V-13), confirman las consideraciones anteriores. En todos los casos, y al igual que lo observado previamente en  $ZrO_2$  en la experiencia de coadsorción de NO y oxígeno (Figura V-8 y Figura V-9), se detectan procesos de codesorción a alta temperatura muy intensos y en este caso, poco sensibles a la historia de la muestra (diferente pretratamiento o temperatura de adsorción), exceptuando que en estas condiciones, el proceso de codesorción de NO y oxígeno comienza ya a temperaturas superiores a 250°C (frente a los  $\approx 350^\circ\text{C}$  en el caso de la adsorción de NO, Figura V-10 y Figura V-11), sobre todo para la muestra pretratada en oxígeno a 300°C, condiciones en las que por tanto, se ve favorecida la formación de estas especies  $(NO_x)_{ads}$ .

Es también notable que la codesorción de NO y oxígeno, que se produce en el óxido de circonio  $ZrO_2$  en torno a 450°C (Figura V-7 y Figura V-9), se extiende a mayores temperaturas (hasta 500-550°C), que en el caso del sistema  $CuO_x/ZrO_2$  donde no existe codesorción por encima de aproximadamente 450°C, lo que indica una mayor labilidad de las especies presentes en el sistema con cobre. Al igual que en casos anteriores, la codesorción de NO y oxígeno presenta señales asimétricas, ensanchadas en la zona de menor temperatura, indicativo de la existencia de varios tipos de especies con energías de adsorción muy próximas.

Es importante señalar que en condiciones de coadsorción de NO y oxígeno, se reducen hasta prácticamente desaparecer las desorciones de otras es-

pecies de nitrógeno diferentes de NO, como  $\text{N}_2\text{O}$  ( $m/q$  44), que como se ha indicado anteriormente puede proceder de procesos de dismutación de NO en la superficie del sistema catalítico.

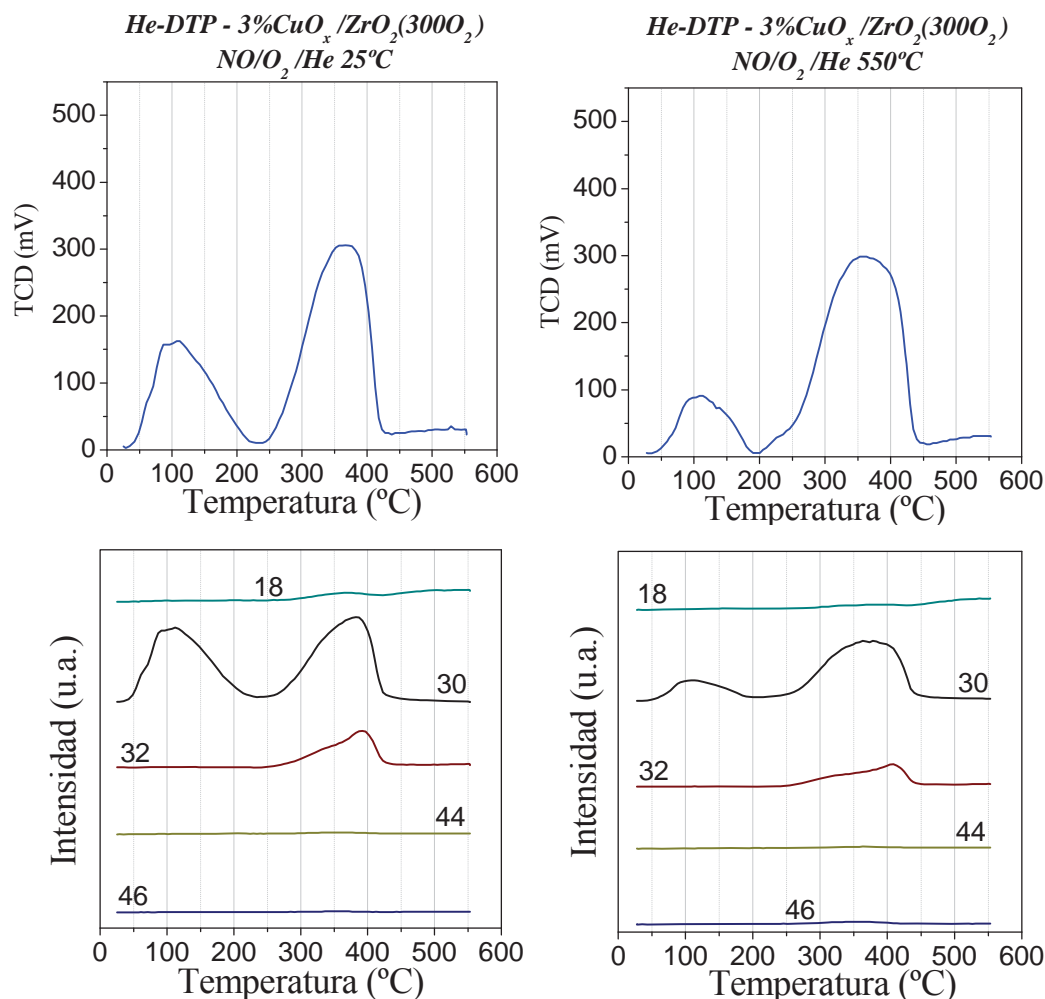


Figura V-12.- Perfiles DTP tras la coadsorción de NO y  $\text{O}_2$  sobre  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2(300\text{O}_2)$ , a  $25^\circ\text{C}$  (izquierda), y  $550^\circ\text{C}$  (derecha). Señal TCD (arriba), e intensidad iónica de los fragmentos correspondientes a las relaciones  $m/q$  indicadas (abajo).

Por consiguiente, los datos de desorción térmica programada presentados, muestran que los procesos de desorción obtenidos con el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  tras la coadsorción de NO y oxígeno, pueden ser agrupados en dos grupos; uno de desorción de NO a temperaturas inferiores a  $200^\circ\text{C}$  con un perfil complejo compuesto de varias señales superpuestas debidas a especies  $(\text{NO})_{\text{ads}}$ , y otro de desorción de NO y oxígeno en torno a  $390\text{--}400^\circ\text{C}$  debido a especies de tipo  $(\text{NO}_x)_{\text{ads}}$ . Estos procesos de desorción son muy similares independientemente del tratamiento recibido por la muestra, la temperatura de adsorción, e incluso la ausencia de cobre en el sistema ( $\text{ZrO}_2$ ), si bien en este caso la posición de las bandas de codesorción de NO y oxígeno se desplaza levemente a mayores temperaturas,  $(\text{NO}_x)_{\text{ads}}$  ( $430\text{--}450^\circ\text{C}$ ).

Estos resultados, junto con los obtenidos previamente sobre la adsorción de NO, muestran el notable hecho de que tanto la coadsorción con oxígeno, como la calcinación previa *in situ* del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , así como la pre-



sencia de cobre en el sistema  $\text{ZrO}_2$ , favorecen la formación de especies  $(\text{NO}_x)_{\text{ads}}$  que desorben a alta temperatura en forma de NO y oxígeno.

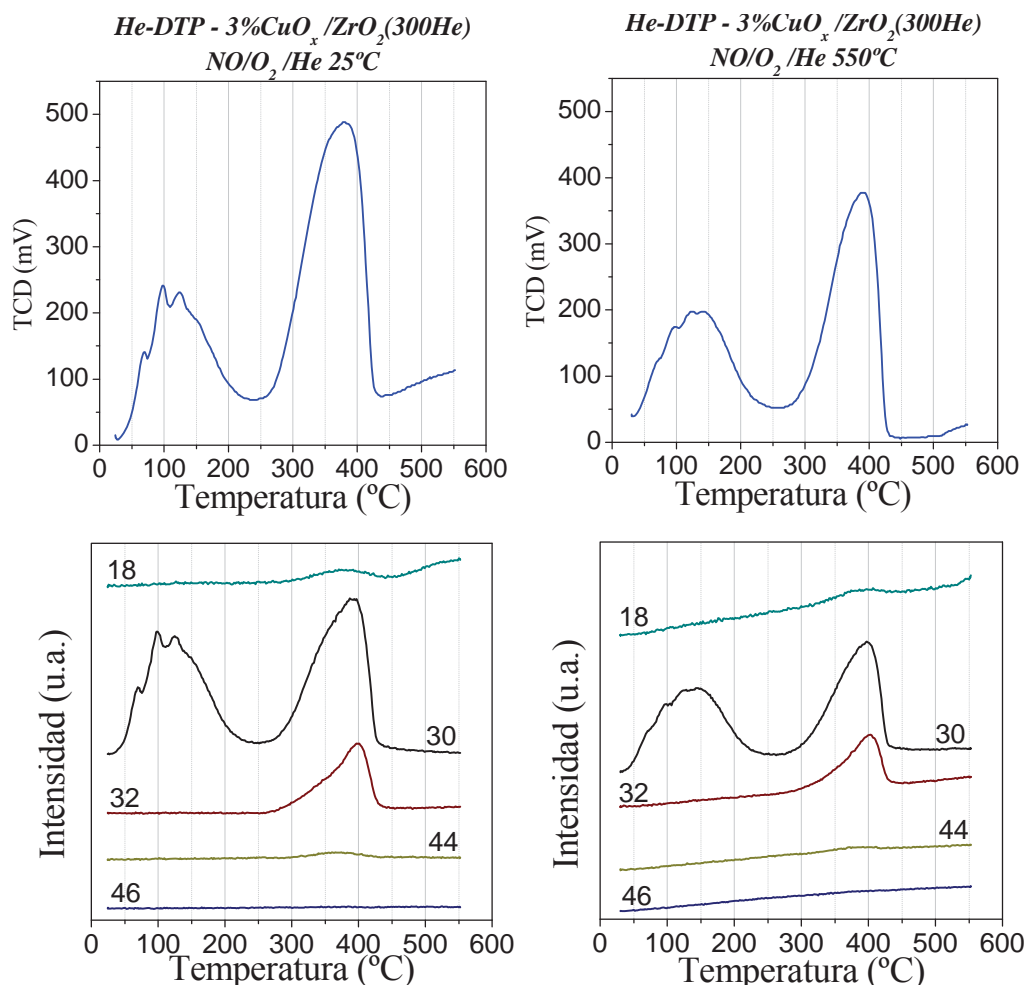


Figura V-13.- Perfiles DTP tras la coadsorción de NO y  $\text{O}_2$  sobre  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2(300\text{He})$ , a  $25^\circ\text{C}$  (izquierda), y  $550^\circ\text{C}$  (derecha). Señal TCD (arriba), e intensidad iónica de los fragmentos correspondientes a las relaciones  $m/q$  indicadas (abajo).

#### V.4. Estudio por reactividad térmica programada del sistema $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , con NO y $\text{CH}_4$ .

El estudio de la adsorción de NO sobre el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  mediante técnicas de temperatura programada, se ha completado con una serie de experiencias en las que tras la adsorción de NO y  $\text{NO}/\text{O}_2$ , se ha estudiado la reactividad del metano gaseoso con las especies  $\text{N}_x\text{O}_y$  generadas en la superficie. Para la realización de estos ensayos de *reactividad térmica programada (RTP)*, se ha empleado la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2(300\text{O}_2)$ , y una mezcla gaseosa compuesta por 2.500 ppm de metano en helio ( $\text{CH}_4/\text{He-RTP}$ ).

Los resultados obtenidos tras la adsorción de NO a 25 y  $550^\circ\text{C}$  sobre dicha muestra se presentan en la Figura V-14 donde aparece la señal de conductividad térmica (TCD), y la Figura V-15 donde se recogen las señales de espectrometría de masas. Hay que indicar que en este último caso, se ha representando la intensidad iónica de las relaciones  $m/q$  indicadas, y las intensidades



calibradas en ppm de las relaciones  $m/q$  30 ( $\text{NO}$ ), 32 ( $\text{O}_2$ ), y 15 ( $\text{CH}_4$ ), (véase Capítulo II).

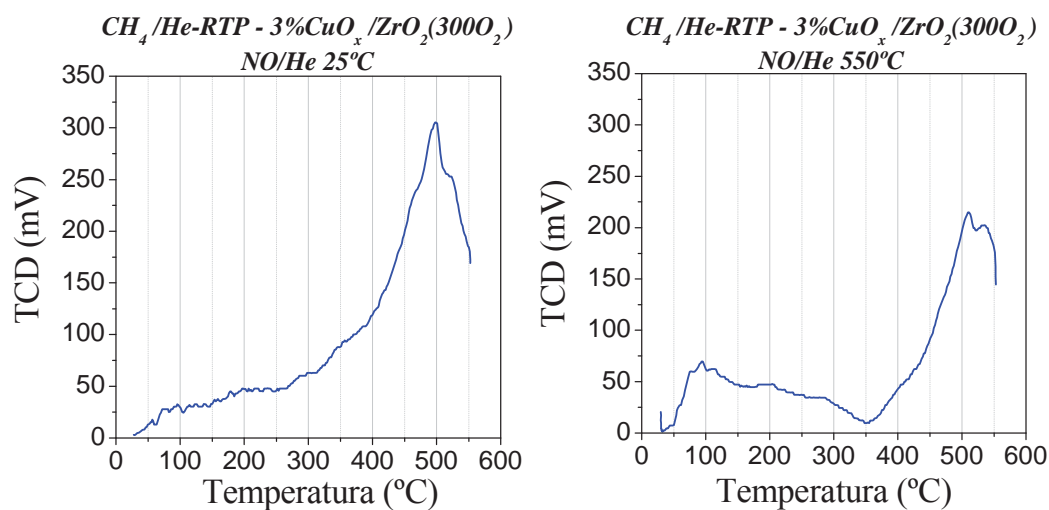


Figura V-14.- Perfiles  $\text{CH}_4/\text{He-RTP}$ , tras la adsorción de  $\text{NO}$  sobre  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2(3000\text{O}_2)$ , a  $25^\circ\text{C}$  (izquierda), y  $550^\circ\text{C}$  (derecha).

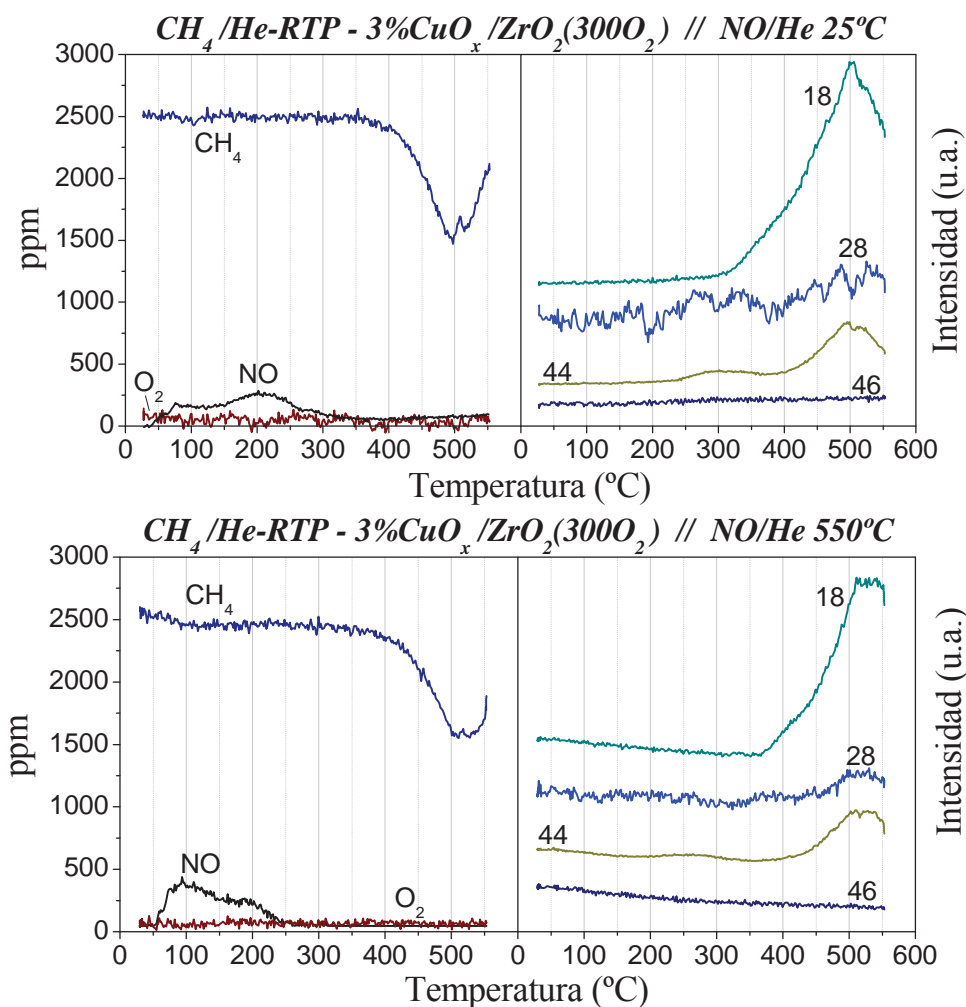


Figura V-15.- Perfiles  $\text{CH}_4/\text{He-RTP}$  cuantitativos (izquierda), y cualitativos (derecha), tras la adsorción de  $\text{NO}$  sobre  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2(3000\text{O}_2)$ , a  $25^\circ\text{C}$  (arriba), y  $550^\circ\text{C}$  (abajo).

El análisis de estas figuras muestra que la señal de TCD a temperaturas inferiores a 300°C, se debe fundamentalmente a la desorción de NO, mientras que a temperaturas superiores, es el consumo de metano el principal responsable del máximo observado en torno a 500°C. El consumo de metano va acompañado de la desorción de H<sub>2</sub>O ( $m/q$  18), y CO<sub>2</sub> ( $m/q$  44), productos de la oxidación de este hidrocarburo, junto con la desaparición de los procesos de desorción de NO y oxígeno observados previamente por DTP a temperaturas superiores a 300°C (Figura V-10). Este resultado indica que deben ser estas especies ( $NO_x$ )<sub>ads</sub>, las responsables de la oxidación del hidrocarburo. La disminución en el consumo de metano a temperaturas superiores a 500°C podría por tanto deberse al consumo de todas las especies reducibles en la superficie del sistema CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, entre las que estarían las ya mencionadas ( $NO_x$ )<sub>ads</sub> para temperaturas hasta 425°C, temperatura a la cual deberían haber desorbido (véase Figura V-10), y otras como especies oxígeno superficiales o incluso el propio óxido de cobre a temperaturas más altas. Los datos de actividad catalítica recogidos en el Capítulo IV, muestran que la conversión de metano en condiciones análogas a las del experimento aquí descrito, comienza a 350°C y aumenta monótonamente hasta la máxima temperatura ensayada allí (570°C), (Figura IV-13). La aparición de un máximo de conversión de metano en el experimento de RTP estaría por tanto producido por el agotamiento del oxidante, en este caso las distintas especies superficiales mencionadas anteriormente.

Los resultados de experiencias análogas a las anteriores realizadas tras la coadsorción de NO y oxígeno a las temperaturas usuales (25 y 550°C), se recogen en la Figura V-16 (señal de conductividad térmica TCD), y la Figura V-17 (espectrometría de masas).

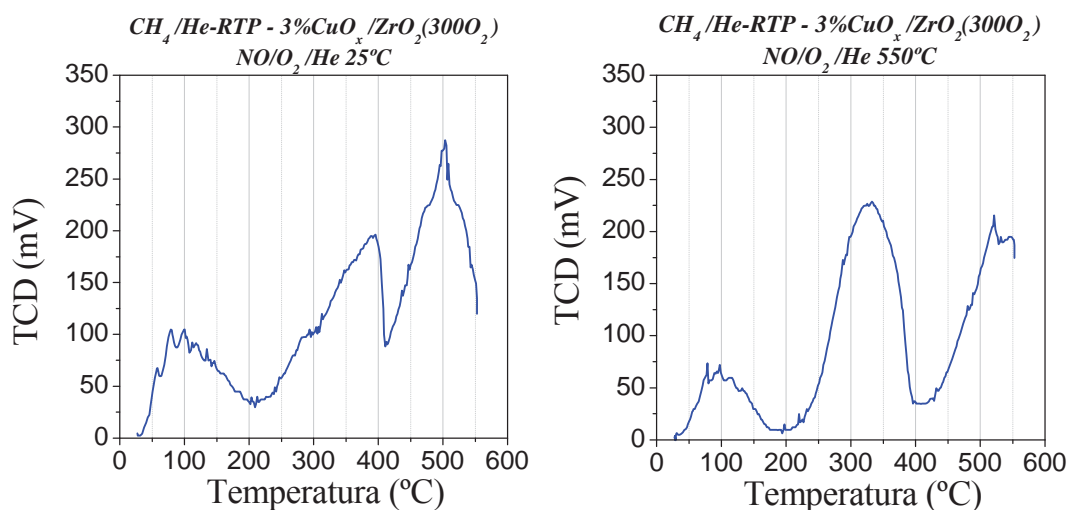


Figura V-16.- Perfiles CH<sub>4</sub>/He-RTP tras la coadsorción de NO y O<sub>2</sub> sobre 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>(300O<sub>2</sub>), a 25°C (izquierda), y 550°C (derecha).

Al igual que en el caso de adsorción exclusiva de NO (Figura V-14 y Figura V-15), se observa un proceso de consumo de metano en torno a 500°C, acompañado de la desorción de H<sub>2</sub>O ( $m/q$  18), y CO<sub>2</sub> ( $m/q$  44). Sin embargo, y a diferencia de los experimentos anteriores, las señales de conductividad térmica (TCD), muestran un proceso de desorción a temperaturas comprendidas entre 300 y 400°C, similar al observado previamente por desorción térmica

programada (DTP) tras la coadsorción de NO y oxígeno en este mismo sistema (Figura V-12), y que se debe fundamentalmente a la codesorción de NO y oxígeno. Junto a esto, y aunque menos intensos, también se observan claramente procesos adicionales de consumo de metano y de producción de agua y  $\text{CO}_2$  en este mismo intervalo de temperatura ( $300\text{-}400^\circ\text{C}$ ), y que deben estar causados por la reacción directa del metano gaseoso con especies de tipo  $(\text{NO}_x)_{\text{ads}}$ , formadas durante la coadsorción de NO y oxígeno.

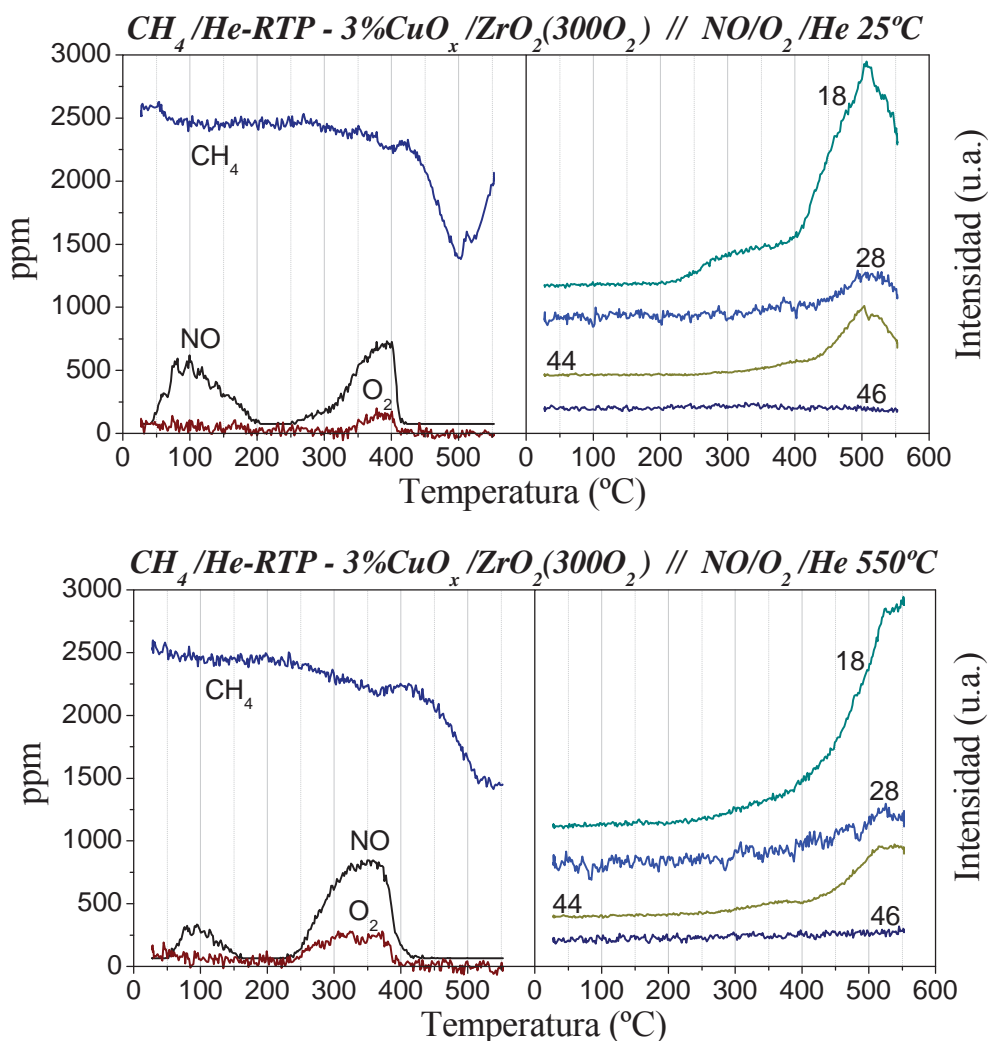


Figura V-17.- Perfiles  $\text{CH}_4/\text{He}$ -RTP cuantitativos (izquierda), y cualitativos (derecha), tras la adsorción de NO y  $\text{O}_2$  sobre  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2(300\text{O}_2)$ , a  $25^\circ\text{C}$  (arriba), y  $550^\circ\text{C}$  (abajo).

Esta interpretación se ve confirmada al comparar los perfiles de desorción DTP, y reactividad RTP, de las relaciones correspondientes a NO ( $m/q$  30), y  $\text{O}_2$  ( $m/q$  32) (Figura V-18). Para poder realizar dicha comparación se ha representado la intensidad relativa, que viene dada por la razón de intensidades entre el fragmento  $m/q$  correspondiente y el helio ( $m/q$  4), utilizado como gas de dilución.

$$\text{Intensidad relativa } (m/q) = \frac{\text{Intensidad iónica } (m/q)}{\text{Intensidad iónica He } (m/q 4)} \quad \text{ec. [V-4]}$$

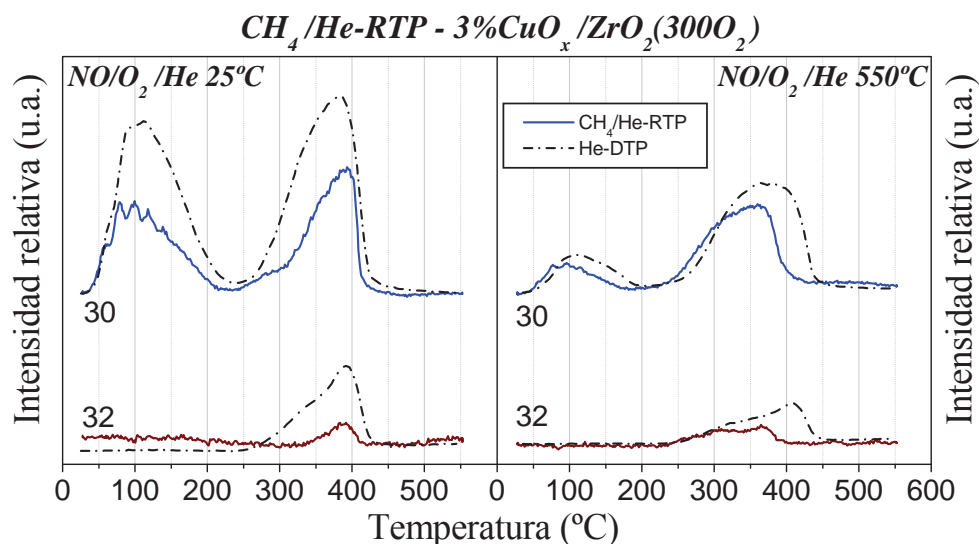


Figura V-18.- comparación de los perfiles He-DTP y  $CH_4/He-RTP$  correspondientes a la coadsorción de NO y oxígeno a 25 y 550°C.

Resulta evidente que en presencia de metano se produce una fuerte disminución en la cantidad de especies NO y oxígeno desorbidas. Además en la experiencia realizada a 550°C se puede observar como estas bandas de code-sorción de NO y oxígeno ( $\approx 300-400^\circ C$ ), sufren cierto estrechamiento en la zona de mayor temperatura. Estos efectos van acompañados de una ligera pero significativa, disminución de la concentración de metano en la mezcla gaseosa (Figura V-17), indicando que en el sistema  $CuO_x/ZrO_2$  son las especies  $(NO_x)_{ads}$  las activas en la reacción  $CH_4-SCR$ .

Finalmente es preciso indicar que en ningún caso se desorben cantidades apreciables de otros óxidos de nitrógeno ( $NO_2$ ,  $N_2O$ ), en conformidad con los resultados de reactividad catalítica presentados en el Capítulo IV.

A la vista de estos resultados obtenidos con las *técnicas de temperatura programada*, en los epígrafes siguientes se presenta un estudio por *espectroscopia infrarroja* que intenta aportar luz en la medida de lo posible, sobre la naturaleza de las distintas especies superficiales formadas sobre los sistemas  $ZrO_2$  y  $CuO_x/ZrO_2$ , tras la adsorción de NO y mezclas de NO y  $O_2$ , especialmente de las especies  $(NO_x)_{ads}$ , que parecen estar involucradas directamente en el mecanismo de reacción  $CH_4-SCR$ . Además también se intenta detectar y estudiar la naturaleza de especies orgánicas adsorbidas y sus condiciones de formación (utilizando los hidrocarburos metano y propano), que como apuntan los datos de actividad catalítica del Capítulo IV, podrían ser uno de los productos generados por los procesos colaterales observados, de craqueo del hidrocarburo.

#### V.5. Estudio Infrarrojo de la interacción de $ZrO_2$ con mezclas de NO, $O_2$ e hidrocarburos.

En el presente epígrafe se analizarán mediante *espectroscopia infrarroja de transmisión*, utilizando la celda de tratamiento “*in situ*” descrita en el Capítulo II, las especies superficiales formadas tras la interacción del óxido de circonio con mezclas gaseosas conteniendo NO (véase epígrafe V.2), y los

hidrocarburos metano y propano. El material utilizado en forma de pastilla autoportada, ha recibido en todos los casos un tratamiento a  $500^\circ\text{C}$  en un flujo de  $\text{O}_2/\text{Ar}$  al 20%. En las mezclas gaseosas en argón utilizadas, las concentraciones de los distintos componentes han sido 2.000 ppm de NO, 3% de  $\text{O}_2$ , y 2.500 ppm de hidrocarburo en cada caso.

### V.5.1. Estudio de la interacción de la superficie de $\text{ZrO}_2$ con NO.

En la Figura V-19 se recogen los espectros infrarrojos correspondientes a la adsorción de NO a temperatura ambiente, sobre óxido de circonio, y posterior tratamiento en flujo de argón a temperaturas crecientes hasta alcanzar los  $500^\circ\text{C}$ .

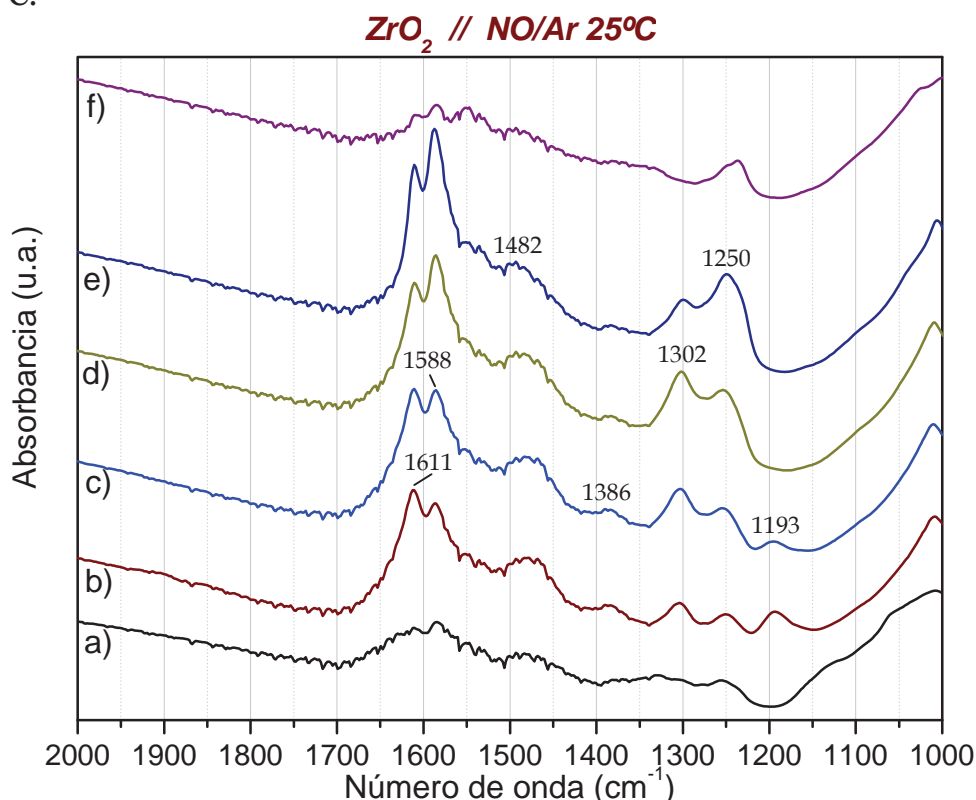


Figura V-19.- Espectros IR de  $\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos siguientes: a)  $\text{O}_2/\text{Ar}$   $500^\circ\text{C}$  b)  $\text{NO}/\text{Ar}$   $25^\circ\text{C}$ , c)  $\text{Ar}$   $25^\circ\text{C}$ , d)  $\text{Ar}$   $200^\circ\text{C}$ , e)  $\text{Ar}$   $350^\circ\text{C}$ , f)  $\text{Ar}$   $500^\circ\text{C}$ .

El espectro *a*, correspondiente al óxido de circonio tras su calcinación a  $500^\circ\text{C}$ , muestra una serie de bandas anchas y poco resueltas correspondientes a *especies carbonato*<sup>{Morterra y col., (1998); Pretsch y col., (1993); Busca y Lorenzelli, (1982)}</sup>, y, o *carboxilato*<sup>{Rachmady y Vannice, (2002); Nakamoto, (1997); Pretsch y col., (1993)}</sup> (véase Capítulo III). Como puede observarse, el contacto del óxido de circonio con NO gaseoso conduce a la aparición de bandas de absorción infrarroja en el intervalo  $1.700\text{--}1.150\text{ cm}^{-1}$ , con máximos situados a 1.611, 1.588,  $\approx 1.482$ , 1.386, 1.302, 1.250 y  $1.193\text{ cm}^{-1}$ . La asignación de estas bandas a especies adsorbidas de NO no es directa, dado el gran número de especies que pueden formarse<sup>{Hadjivanov, (2000); Hadjiivanov y col., (2002)}</sup>, con bandas de absorción en el infrarrojo muy cercanas entre sí\*.

\* Como se indica en el epígrafe V.1, cuando el NO se adsorbe en superficies reducidas, generalmente se obtienen mono o dinitrosilos metálicos, mientras que en coadsorciones con oxígeno o en superficies oxi-



Como se describió anteriormente, con los datos previos existentes en la bibliografía, se ha elaborado el diagrama de correlación de bandas de absorción infrarroja presentado en la Figura V-5<sup>{Hadjiivanov, (2000)}</sup>, con el que puede realizarse una primera asignación de estas bandas a distintas especies adsorbidas de óxidos de nitrógeno. Así, la banda más intensa situada a  $1.611\text{ cm}^{-1}$  podría deberse a la existencia de especies  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$  (nitro) y, o  $\text{NO}_3^-$  puente y quelato. La estabilidad térmica de estas bandas de absorción a temperaturas de hasta  $350^\circ\text{C}$ , permite descartar su asignación a especies moleculares, además de la ausencia de otras bandas de absorción asociadas al  $\text{N}_2\text{O}_3$  como  $\nu(\text{N}=\text{O})$ . Por tanto, podría tratarse de una *especie nitro* ( $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ), junto con la banda a  $1.250$  ó  $1.302\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ ); *nitrato puente* ( $\nu(\text{NO}_3)$ ), junto con la banda  $1.193\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{NO}_3)$ ); o finalmente *nitrato quelato* ( $\nu(\text{NO}_3)$ ), junto con alguna de las bandas  $1.302$ ,  $1.250$  ó  $1.193\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{NO}_3)$ ). La posterior desaparición de la banda a  $1.193\text{ cm}^{-1}$  con los tratamientos térmicos, y la permanencia de la banda a  $1.611\text{ cm}^{-1}$ , podría indicar que en la absorción a  $1.611\text{ cm}^{-1}$  pueden contribuir varias bandas asociadas a distintas especies adsorbidas.

De forma análoga, la banda a  $1.588\text{ cm}^{-1}$  podría también estar relacionada con *especie nitro* ( $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ), junto con la banda  $1.250$  ó  $1.302\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ ); *nitrato puente* ( $\nu(\text{NO}_3)$ ), junto con  $1.193\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{NO}_3)$ ); o *nitrato quelato* ( $\nu(\text{NO}_3)$ ), con alguna de las bandas  $1.302$ ,  $1.250$  ó  $1.193\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{NO}_3)$ ).

La banda ancha situada alrededor de  $1.482\text{ cm}^{-1}$  tiene también varias posibles asignaciones, puesto que puede corresponder a la vibración  $\nu(\text{N}=\text{O})$  de especies *nitrito monodentadas*, junto con alguna de las bandas presentes en el intervalo  $1.350\text{-}1.050\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{N}-\text{O})$ ); *especie nitro* ( $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ), con alguna de las bandas en el intervalo  $1.350\text{-}1.250\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ ); *especie nitro-nitrito* ( $\nu(\text{N}=\text{O})$ ), con la banda alrededor de  $1.200\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{N}-\text{O})$ ); o finalmente *nitrato monodentado* ( $\nu(\text{NO}_3)$ ), junto con alguna de las bandas en torno a  $1.250\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{NO}_3)$ ).

La banda poco intensa situada a  $1.386\text{ cm}^{-1}$  podría corresponder a *nitrito monodentado* ( $\nu(\text{N}=\text{O})$ ), o *especie nitro* ( $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ).

Finalmente se puede apreciar una banda muy débil y ancha en torno a  $1.900\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{N}-\text{O})$ ), que podría corresponder al *mononitrosilo de circonio* (IV) ( $\text{Zr}^{4+}\text{-NO}$ ), que desaparece tras la purga con Ar a  $25^\circ\text{C}$ , debido a su gran labilidad<sup>{Hadjiivanov, (2000)}</sup>.

La ausencia de bandas en el intervalo  $2.400\text{-}2.100\text{ cm}^{-1}$  (región no mostrada en la Figura V-19), permite descartar la formación de especies  $\text{NO}^+$ , y por tanto la aparición de  $\text{N}_2\text{O}_3$ , que suele producirse por reacción de  $\text{NO}^+$  con los grupos hidroxilo de la superficie.

En la Tabla V-1, se resumen todas las posibles asignaciones de las bandas que se registran en el espectro infrarrojo de la Figura V-19. Aunque el conjunto de bandas permite identificar con bastante seguridad la presencia de especies nitrato y nitrito (nitro), no es posible sin embargo realizar una asignación sin ambigüedad a especies mono, bidentadas, puente, etc.

---

dadas, como el caso que nos ocupa, frecuentemente origina especies oxidadas de NO como son los nitratos, nitritos,  $\text{NO}_2$ , y  $\text{N}_2\text{O}_4$ , siendo estas últimas especies neutras muy lábiles, desorbiendo con gran facilidad incluso a temperatura ambiente.



Tabla V-1.- Posibles asignaciones de las bandas debidas a especies  $N_xO_y$  superficiales formadas tras la adsorción de NO sobre  $ZrO_2$ .

	Banda ( $cm^{-1}$ )	Posibles Especies	Asignación	Banda asociada en el intervalo ( $cm^{-1}$ )
<b>G0</b>	1.900	$Zr^{4+}$ -NO	$\nu(N-O)$	Sin banda asociada
<b>G1</b>	1.611	$NO_2^-$ nitro	$\nu_{as}(NO_2)$	1.302-1.250
		$NO_3^-$ puente	$\nu(NO_3)$	1.193
		$NO_3^-$ quelato	$\nu(NO_3)$	1.302-1.193
<b>G2</b>	1.588	$NO_2^-$ nitro	$\nu_{as}(NO_2)$	1.302-1.250
		$NO_3^-$ puente	$\nu(NO_3)$	1.193
		$NO_3^-$ quelato	$\nu(NO_3)$	1.302-1.193
<b>G4</b>	1.482	$NO_2^-$ monodentado	$\nu(N=O)$	1.350-1.050
		$NO_2^-$ nitro	$\nu_{as}(NO_2)$	1.350-1.250
		$NO_2^-$ nitro-nitrito	$\nu(N=O)$	$\approx 1.200$
		$NO_3^-$ monodentado	$\nu(NO_3)$	$\approx 1.250$
<b>G5</b>	1.386	$NO_2^-$ monodentado	$\nu(N=O)$	Sin banda asociada
		$NO_2^-$ nitro	$\nu_{as}(NO_2)$	Sin banda asociada
<b>G6</b>	1302	$NO_2^-$ nitro	$\nu_s(NO_2)$	1.611
		$NO_3^-$ quelato	$\nu(NO_3)$	1.611
		$NO_2^-$ nitro	$\nu_s(NO_2)$	1.588
		$NO_3^-$ quelato	$\nu(NO_3)$	1.588
		$NO_2^-$ monodentado	$\nu(N-O)$	1.482
		$NO_2^-$ nitro	$\nu_s(NO_2)$	1.482
<b>G7</b>	1250	$NO_2^-$ nitro	$\nu_s(NO_2)$	1.611
		$NO_3^-$ quelato	$\nu(NO_3)$	1.611
		$NO_2^-$ nitro	$\nu_s(NO_2)$	1.588
		$NO_3^-$ quelato	$\nu(NO_3)$	1.588
		$NO_2^-$ monodentado	$\nu(N-O)$	1.482
		$NO_2^-$ nitro	$\nu_s(NO_2)$	1.482
<b>G8</b>	1193	$NO_3^-$ monodentado	$\nu(NO_3)$	1.482
		$NO_3^-$ puente	$\nu(NO_3)$	1.611
		$NO_3^-$ quelato	$\nu(NO_3)$	1.611
		$NO_3^-$ puente	$\nu(NO_3)$	1.588
		$NO_3^-$ quelato	$\nu(NO_3)$	1.588
		$NO_2^-$ monodentado	$\nu(N-O)$	1.482
		$NO_2^-$ nitro-nitrito	$\nu(N-O)$	1.482

Tabla V-2.- Grupos de las principales bandas que pueden observarse en los espectros FT-IR.

Grupo	Intervalo ( $cm^{-1}$ )
G0	1.900
G1	1.631-1.611
G2	1.590-1.588
G3	1.565-1.550
G4	1.540-1.482
G5	1.386-1.350
G6	1.302-1.289
G7	1.250-1.218
G8	1.193
G9	1.187-1.175

Como se verá posteriormente, la posición de las bandas de absorción infrarroja en cada una de las experiencias realizadas, tiene cierta variabilidad, con diferencias incluso superiores a la resolución con la que se han realizado los espectros ( $4\text{ cm}^{-1}$ ). Esto puede ser debido a la existencia de varias bandas de absorción muy próximas en energía, observándose en el espectro la señal envolvente resultante de ellas, por lo que variaciones en las intensidades relativas de las mismas puede originar este cambio de posición. Por esta razón, y para facilitar la comparación entre espectros, las distintas bandas se han identificado por grupos de acuerdo con los intervalos de número de onda indicados en la Tabla V-2.

Como ya se ha indicado, la estabilidad relativa de estas especies se ha analizado mediante tratamientos sucesivos de calentamiento en atmósfera inerte a temperaturas entre  $200$  y  $500^\circ\text{C}$ . A  $200^\circ\text{C}$ , aumenta la intensidad relativa de las bandas a  $1.588$ ,  $1.302$  y  $1.250\text{ cm}^{-1}$ , desapareciendo completamente la banda situada a  $1.193\text{ cm}^{-1}$ . Este cambio en la intensidad relativa de las bandas refleja un cambio en la proporción relativa de las distintas especies adsorbidas, ya sea por desorción de las más inestables o por transformación superficial en otras. Es conocido que la estabilidad de los nitratos adsorbidos aumenta en el orden: *monodentado* < *bidentado* < *punte*<sup>{Hadjiivanov, (2000)}</sup>, por lo que el aumento de temperatura podría favorecer la población de nitratos puente frente a los de tipo monodentado y bidentado. A temperaturas superiores ( $350^\circ\text{C}$ ), crece la intensidad relativa de las bandas a  $1.588$  y  $1.250\text{ cm}^{-1}$ , lo que podría indicar que las mismas se encuentran relacionadas con la especie adsorbida más estable térmicamente. A  $500^\circ\text{C}$ , la única banda importante presente se encuentra en torno a  $\approx 1.243\text{ cm}^{-1}$ , posiblemente debida a la especie  $\text{NO}^-$  (Figura V-5), habiendo desaparecido todas las especies nitrato y nitrito.

Los datos de DTP mostrados anteriormente (Figura V-7), indican la presencia de dos procesos, uno de ellos de desorción exclusiva de NO en torno a  $340^\circ\text{C}$  (de especies adsorbidas anotadas como  $(\text{NO})_{\text{ads}}$ ), y el otro con desorción de NO y oxígeno alrededor de los  $460^\circ\text{C}$  ( $(\text{NO}_x)_{\text{ads}}$ ). Por ello, la comparación de los resultados de infrarrojo con los obtenidos previamente por DTP, permitirían concluir que las bandas del espectro infrarrojo presentes a  $350^\circ\text{C}$ , corresponden a especies del tipo nitrato  $\text{NO}_3^-$  adsorbidas (anotadas en DTP como  $(\text{NO}_x)_{\text{ads}}$ ), que desorben a temperaturas superiores descomponiéndose en NO y oxígeno, mientras que a temperaturas inferiores, también existirían especies nitrito y, o nitro ( $(\text{NO}_2^-)_{\text{ads}}$ , (anotadas en DTP como  $(\text{NO})_{\text{ads}}$ ), más inestables y que desorben como NO, y serían responsables de los cambios observados en la Figura V-19 tras los tratamientos en flujo de argón a baja temperatura. Estos procesos se esquematizan en las reacciones de la Figura V-20.

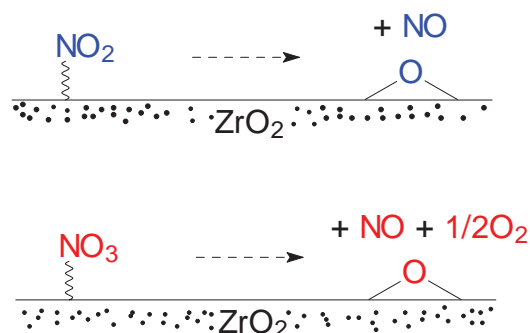


Figura V-20.- Esquema de desorción de las especies nitrito (nitro) o  $(\text{NO})_{\text{ads}}$  y las especies nitrato o  $(\text{NO}_x)_{\text{ads}}$ .

Por otro lado, la formación de pequeñas cantidades de  $\text{N}_2\text{O}$ , puesta de manifiesto en el estudio realizado por DTP, pudiera deberse a la dismutación de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_2$  {Chao y Lunsford (1971); Kasai y Bishop (1972)}. El  $\text{NO}_2$  así formado quedaría adsorbido en la superficie en forma de especies nitrato. Otra posibilidad para explicar la aparición de  $\text{N}_2\text{O}$ , sería su formación por descomposición de especies nitrito o nitro superficiales, como se propone en la Figura V-21 {Aylor y col., (1995)}.

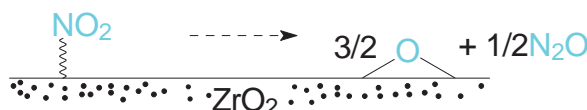


Figura V-21.- Esquema de desorción de las especies nitrito (nitro) en forma de  $\text{N}_2\text{O}$ .

El óxido de circonio no posee un marcado carácter oxidante {Kung, (1989)}, sin embargo, las especies mayoritarias observadas tras la adsorción de  $\text{NO}$  son producto de la oxidación del mismo, lo que parece indicar la existencia de oxígeno o grupos hidroxilo terminales reactivos que favorecen la adsorción oxidativa de  $\text{NO}$ . Con el fin de comprobar este fenómeno se ha realizado la adsorción de  $\text{NO}$  sobre una muestra previamente deshidratada y deshidroxilada por tratamiento en flujo de argón a  $500^\circ\text{C}$  (Figura V-22).

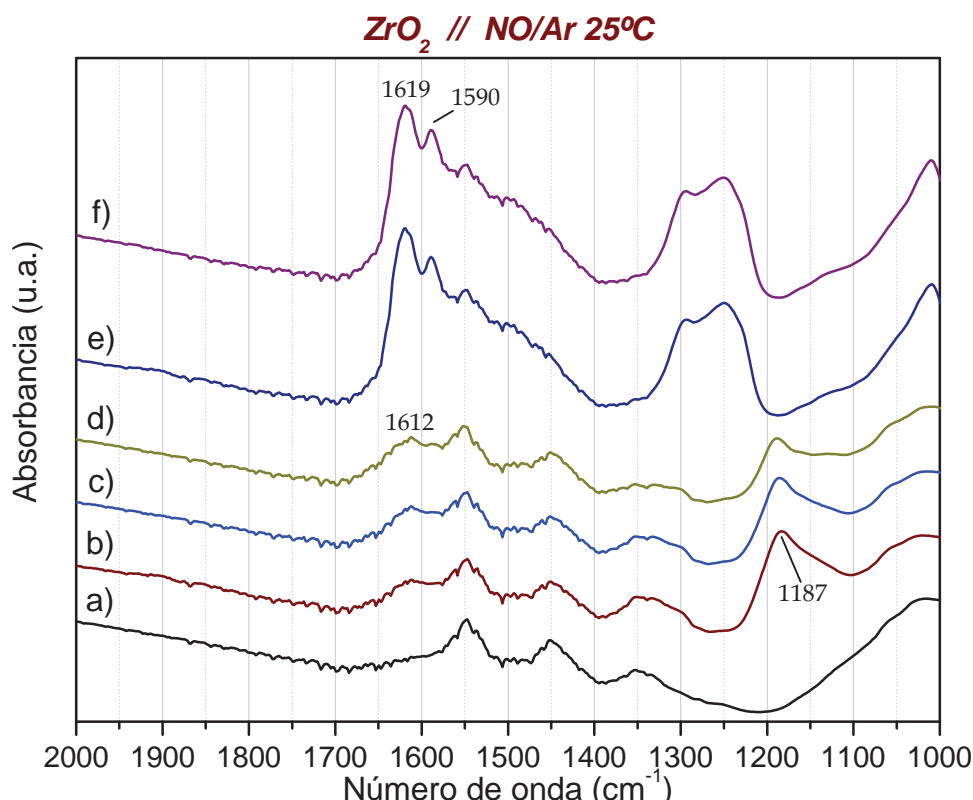


Figura V-22.- Espectros IR de  $\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos siguientes: a) Ar  $500^\circ\text{C}$ , b)  $\text{NO}/\text{Ar}$   $25^\circ\text{C}$ , c) Ar  $25^\circ\text{C}$ , d)  $\text{O}_2/\text{Ar}$   $25^\circ\text{C}$ , e)  $\text{NO}/\text{Ar}$   $25^\circ\text{C}$ , f) Ar  $25^\circ\text{C}$ .

En estas circunstancias, tras la adsorción de  $\text{NO}$  a  $25^\circ\text{C}$ , sólo se observa la formación de una banda resistente a la evacuación, a  $1187\text{ cm}^{-1}$ , que podría deberse a la formación de especies  $\text{NO}^-$  adsorbidas, así como unas señales muy débiles en torno a  $1.610$  y  $1.300\text{ cm}^{-1}$ , indicativas de la formación de pequeñas cantidades de especies nitrato y, o nitrito. Por el contrario, el tratamiento sub-

siguiente de la superficie con  $O_2/Ar$  a  $25^\circ C$ , aunque no puede restablecer la hidratación e hidroxilación de la superficie, favorece la adsorción reactiva del  $NO$ , como muestra la aparición de nuevo, de bandas de absorción en el intervalo  $1.690-1.200\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las especies  $NO_x^-$ , indicadas anteriormente.

Por tanto, estos resultados indican que las especies  $NO_x^-$  superficiales, se forman por adsorción reactiva de  $NO$  con grupos óxido superficiales del  $ZrO_2$ , que pueden eliminarse mediante tratamiento térmico a  $500^\circ C$ . En ausencia de estas especies reactivas se observa únicamente la formación de especies  $NO^-$  adsorbidas. Tal y como se propone en el esquema de la Figura V-23, estos procesos de adsorción reactiva podrían transcurrir en nuestro sistema a través de la adsorción de  $NO$  sobre los grupos de oxígeno reactivo originando nitritos, los cuales a través de reacciones de reorganización podrían formar otras especies nitro, y nitritos monodentados, bidentados, quelatos, etc.

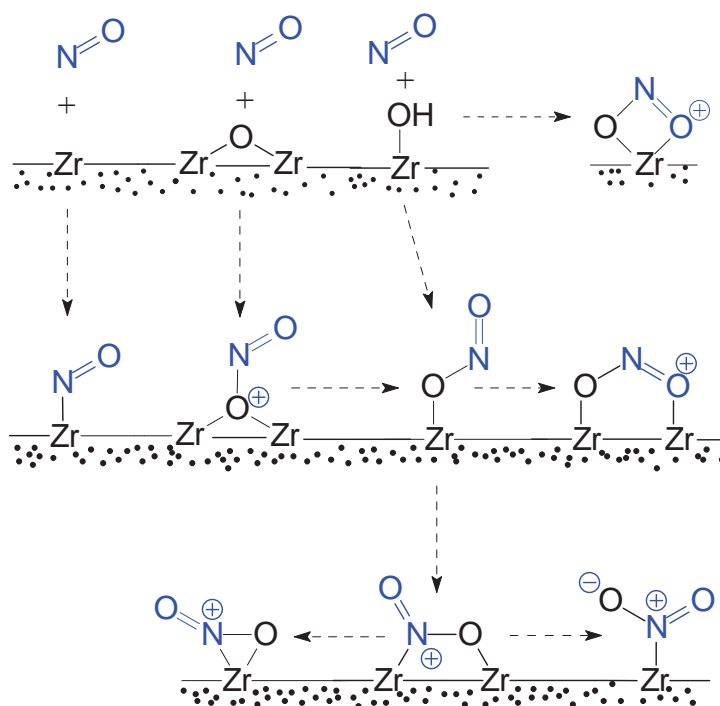


Figura V-23.- Esquema reactivo propuesto para la formación de especies nitrito, nitro y mononitrosilo de circonio (IV).

Por otro lado, una ruta posible para la formación de especies nitrato consistiría en la reacción de los nitritos previamente formados con otros grupos de la superficie del óxido de circonio, como pueden ser hidroxilos terminales y restos oxígeno, del modo esquematizado en la Figura V-24. Otra posibilidad es la reacción de dismutación de dos grupos nitrito cercanos<sup>{Hierl y col., (1992)}</sup>.

Una vez propuesto el esquema general anterior que explicaría el proceso de adsorción a temperatura ambiente, y la posible evolución de las especies adsorbidas frente al calentamiento del sistema, cabe indagar cual es el resultado cuando la adsorción se realiza directamente a temperaturas crecientes, prestando especial atención a lo que pueda ocurrir en el intervalo de máxima reactividad de este material frente a las condiciones  $CH_4$ -SCR, localizado a  $500^\circ C$  ( $340$  a  $460^\circ C$  para los sistemas con cobre, véase capítulo IV).

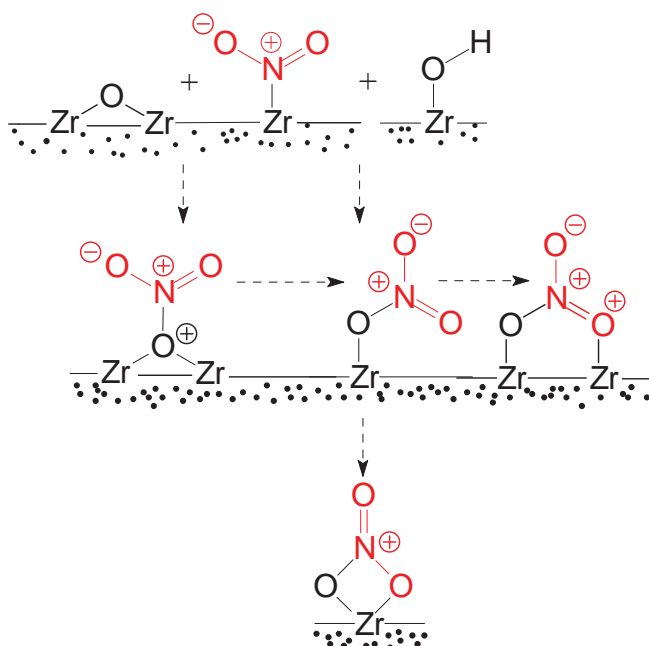


Figura V-24.- Esquema reactivo propuesto para la formación de especies nitrato.

Tal y como se recoge en la Figura V-25 y la Figura V-26, la situación es similar tras la adsorción de  $\text{NO}$  a 200 y 350°C respectivamente, aunque como puede observarse, la posición y la intensidad relativa de las bandas cambia ligeramente de unos espectros a otros, situación que es mucho más evidente en la banda que aparece en torno a  $1240\text{ cm}^{-1}$  (G7). Este efecto, tal y como se ha indicado anteriormente podría deberse a la existencia de varias bandas de absorción muy próximas entre sí.

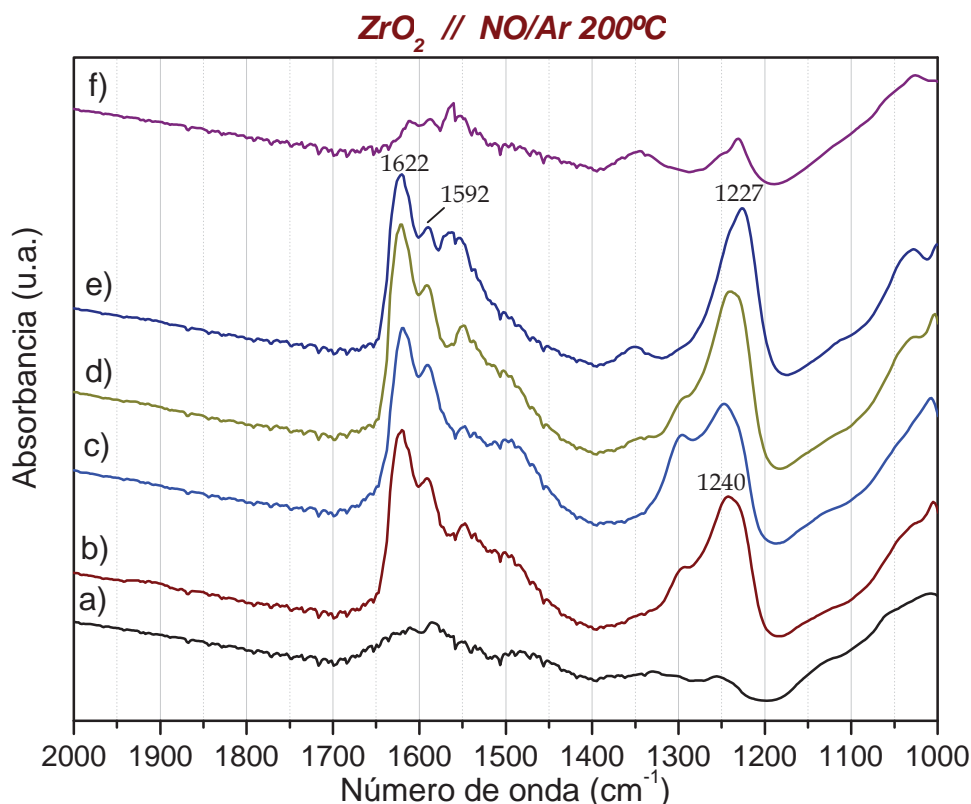
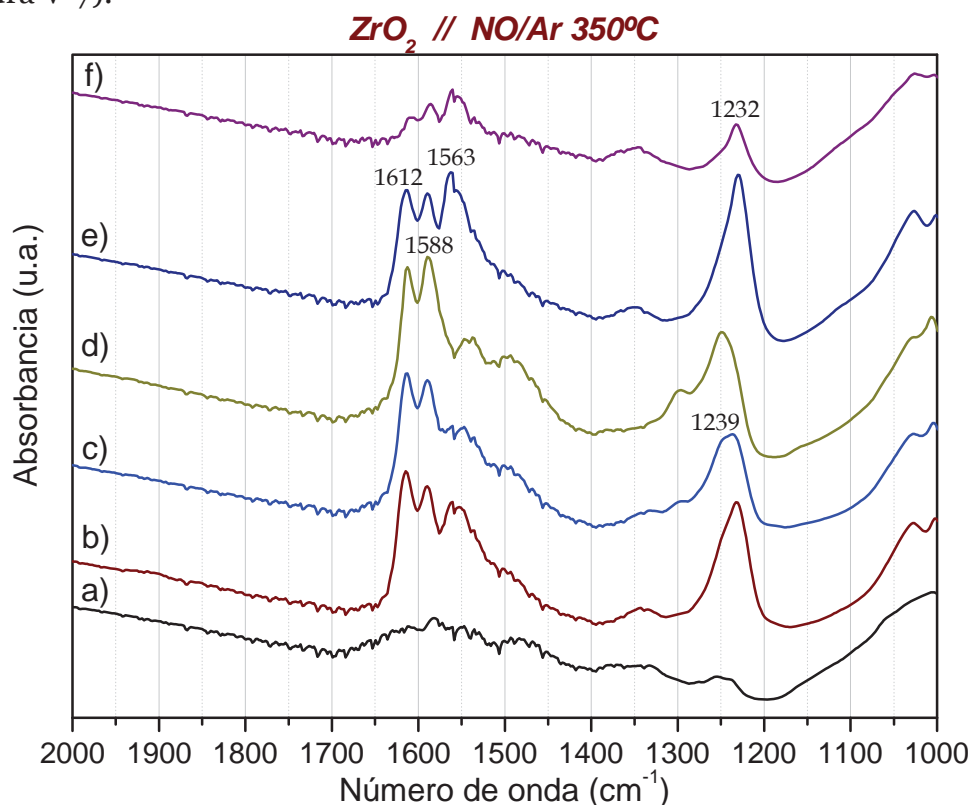


Figura V-25.- Espectros IR de  $\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos siguientes: a)  $\text{O}_2/\text{Ar}$  500°C, b)  $\text{NO}/\text{Ar}$  200°C, c)  $\text{Ar}$  25°C, d)  $\text{Ar}$  200°C, e)  $\text{Ar}$  350°C, f)  $\text{Ar}$  500°C.

Lo más reseñable de esta pareja de experiencias además de la formación de bandas intensas en los intervalos  $G1$  ( $1.631\text{--}1.611\text{ cm}^{-1}$ ), y  $G2$  ( $1.590\text{--}1.588\text{ cm}^{-1}$ ), es la evolución de los grupos de bandas  $G4$  ( $1.500\text{--}1.482\text{ cm}^{-1}$ ),  $G6$  ( $1.302\text{--}1.289\text{ cm}^{-1}$ ), y  $G7$  ( $1.250\text{--}1.218\text{ cm}^{-1}$ ), con la temperatura. Así, el grupo de bandas  $G6$ , presenta la máxima intensidad en el intervalo  $25\text{--}200^\circ\text{C}$ , desapareciendo a temperaturas más elevadas, variación que es similar a la del grupo  $G4$ , y que podría indicar la presencia de especies nitro o nitrito monodentado ( $\text{NO}_2^-$ ), y que estaría de acuerdo con los resultados obtenidos por DTP, que muestran la desorción de estas especies a temperaturas en torno a los  $340^\circ\text{C}$  (Figura V-7).



**Figura V-26.-** Espectros IR de  $\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos siguientes: a)  $\text{O}_2/\text{Ar}$   $500^\circ\text{C}$ , b)  $\text{NO}/\text{Ar}$   $350^\circ\text{C}$ , c)  $\text{Ar}$   $25^\circ\text{C}$ , d)  $\text{Ar}$   $200^\circ\text{C}$ , e)  $\text{Ar}$   $350^\circ\text{C}$ , f)  $\text{Ar}$   $500^\circ\text{C}$ .

Por el contrario  $G7$  aumenta su intensidad con la temperatura hasta los  $350^\circ\text{C}$  ( $1.227\text{ cm}^{-1}$ ), acompañado de la aparición nítida de una banda a  $1.563\text{ cm}^{-1}$  ( $G3$ ), y que pudieran corresponder a nitrato quelato (Figura V-5), que se formaría *in situ* durante el propio calentamiento por tratarse de especies más estables, persistiendo aún tras el tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  (espectro  $f$ ). La otra banda presente tras el calentamiento a  $500^\circ\text{C}$ , situada a  $\approx 1.350\text{ cm}^{-1}$  ( $G5$ ) parece corresponder según el diagrama de correlación de la Figura V-5, a una especie del tipo  $\text{N}_2\text{O}_2^-$ , junto con la banda de absorción que se desarrolla alrededor de  $1.025\text{ cm}^{-1}$ , estable a alta temperatura y que se generaría *in situ* a temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$ , lo cual es congruente con su aparición tras la adsorción de  $\text{NO}$  a  $350^\circ\text{C}$  (Figura V-26), y a  $500^\circ\text{C}$  (Figura V-27). Finalmente, la evacuación realizada a  $500^\circ\text{C}$  provoca la desaparición de los grupos de bandas  $G1$  ( $1.612\text{ cm}^{-1}$ ), y  $G2$  ( $1.588\text{ cm}^{-1}$ ), que de acuerdo con la Tabla V-1, y los resultados de DTP, deben corresponder a especies nitrato, que descomponen formando  $\text{NO}$  y oxígeno (Figura V-7)



Por último, la adsorción de NO realizada a  $500^\circ\text{C}$ , recogida en la Figura V-27, se caracteriza por la ausencia de bandas de absorción intensas, situación similar a la obtenida previamente tras el pretratamiento en argón a  $500^\circ\text{C}$  de la muestra (Figura V-22). La aparición de la banda en torno a  $1.187\text{ cm}^{-1}$  (G9), podría corresponder como se ha dicho con anterioridad, a la formación de  $\text{NO}^-$  adsorbido. El calentamiento posterior en argón conduce a la desaparición a  $350^\circ\text{C}$ , de la banda G9 ( $1.187\text{ cm}^{-1}$ ), y la aparición de los grupos G3 y G7, indicando que se favorecen las especies  $\text{NO}_3^-$  superficiales.

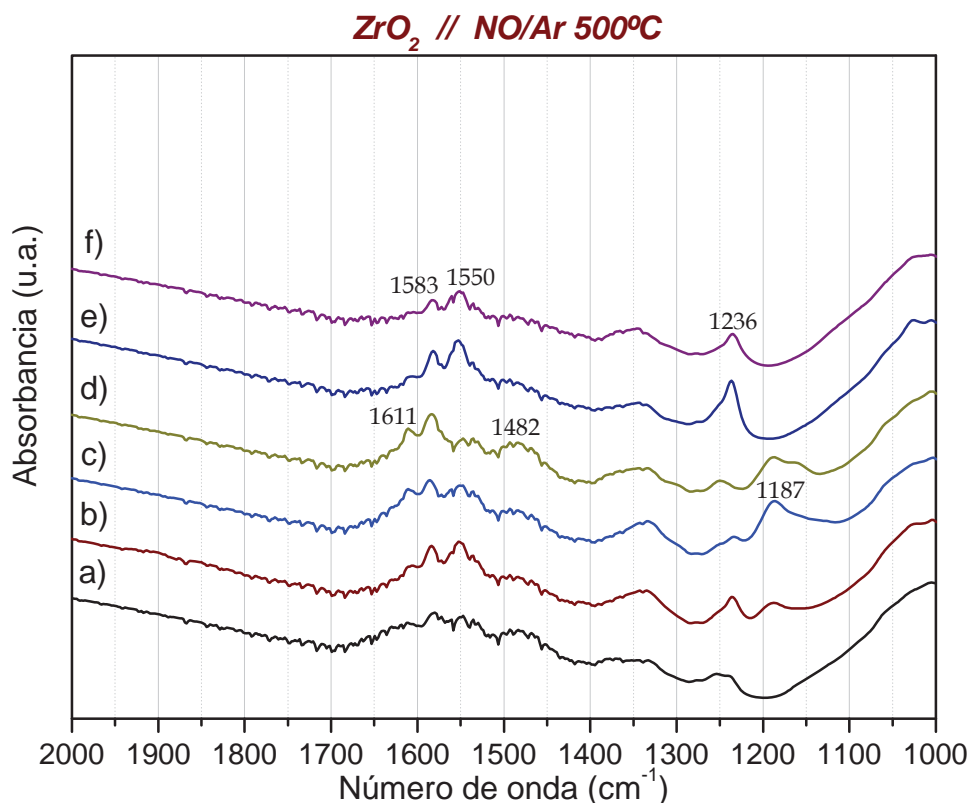


Figura V-27.- Espectros IR de  $\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos siguientes: a)  $\text{O}_2/\text{Ar}$   $500^\circ\text{C}$ , b)  $\text{NO}/\text{Ar}$   $500^\circ\text{C}$ , c)  $\text{Ar}$   $25^\circ\text{C}$ , d)  $\text{Ar}$   $200^\circ\text{C}$ , e)  $\text{Ar}$   $350^\circ\text{C}$ , f)  $\text{Ar}$   $500^\circ\text{C}$ .

Es interesante reseñar que también en este caso, la disminución general en la intensidad de las señales con el aumento de la temperatura de adsorción de NO, sería consecuencia del mayor grado de deshidroxilación de la superficie y, o la disminución de especies oxígeno reactivas. Estos restos hidroxilados disminuyen tras tratamientos térmicos en atmósfera inerte o incluso en presencia de NO, como parecen indicar estas experiencias.

Por tanto, los resultados obtenidos hasta ahora permiten asignar algunos de los grupos de bandas, tal y como se recoge en la Tabla V-3:

Tabla V-3.- Asignación de los grupos de bandas correspondientes a especies adsorbidas en  $\text{ZrO}_2$ .

Grupos	Especie
G0	Mononitrosilo de Zr(IV) ( $\text{Zr}^{4+}\text{-NO}$ )
G4 y G6	Nitro o nitrito monodentado ( $\text{NO}_2^-$ )
(G1 y G7), (G2 y G7), (G3 y G7)	Nitrato quelato ( $\text{NO}_3^-$ )
G5 y $\approx 1.025\text{ cm}^{-1}$	$\text{N}_2\text{O}_2^-$
G9	$\text{NO}^-$

### V.5.2. Estudio de la interacción de la superficie de $\text{ZrO}_2$ con $\text{NO/O}_2$ .

En la Figura V-28, se muestra el espectro de absorción infrarroja obtenido tras la coadsorción de NO y oxígeno a 25°C. Aunque las bandas que se obtienen en estas condiciones son similares a las observadas previamente tras la adsorción de NO, se aprecian diferencias importantes en las intensidades relativas de las mismas, siendo en general más intensas en este caso que en la adsorción de NO/Ar (Figura V-19), especialmente los grupos *G1* y *G7* (nitrato quelato), mostrando de nuevo que la presencia de oxígeno favorece la adsorción oxidativa de NO en la superficie del soporte de óxido de circonio, formándose por tanto especies adsorbidas en un estado de oxidación mayor que el NO.

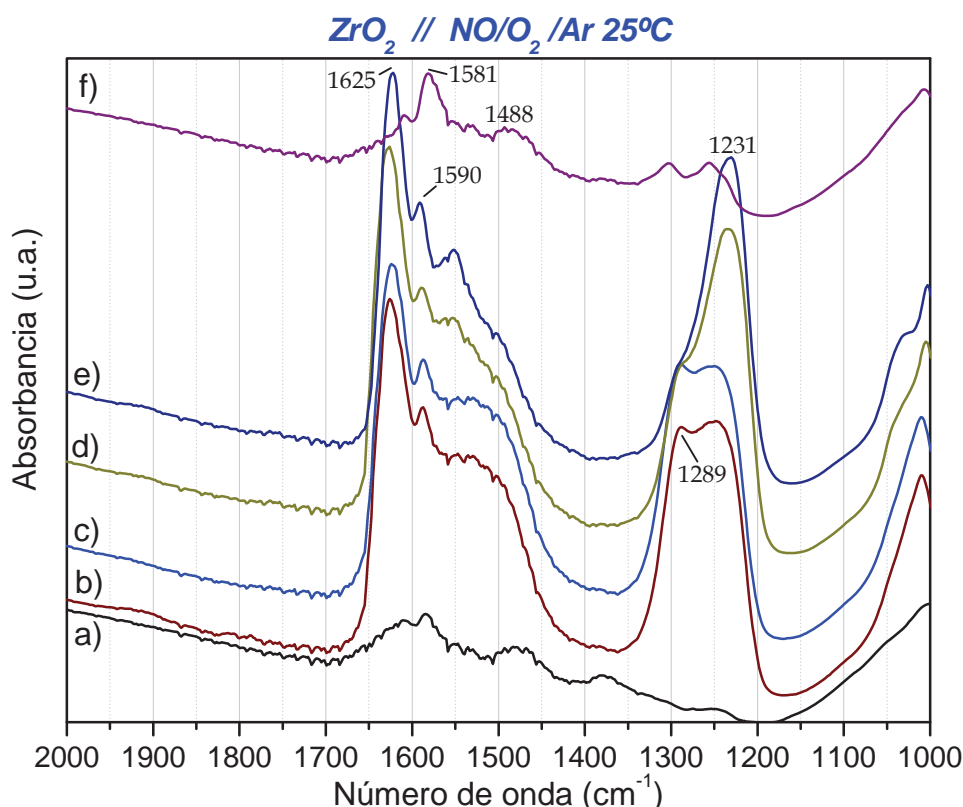


Figura V-28.- Espectros IR de  $\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos siguientes: a)  $\text{O}_2/\text{Ar}$  500°C, b)  $\text{NO/O}_2/\text{Ar}$  25°C, c)  $\text{Ar}$  25°C, d)  $\text{Ar}$  200°C, e)  $\text{Ar}$  350°C, f)  $\text{Ar}$  500°C.

Tras la adsorción a 25°C, la intensidad de las señales *G1* (1.625  $\text{cm}^{-1}$ ) y *G7* (1.231  $\text{cm}^{-1}$ ), aumenta con la temperatura de desorción, siendo máxima a 350°C. Por el contrario las señales *G4* ( $\approx 1.500 \text{ cm}^{-1}$ ) y *G6* (1.289  $\text{cm}^{-1}$ ) disminuyen a medida que aumenta la temperatura. Como se ha indicado anteriormente, la pareja *G1* y *G7* podría corresponder a especies de tipo nitrato quelato, que permanecen adsorbidas hasta 350°C, mientras que la pareja *G4* y *G6* podría corresponder a especies nitro o nitrito monodentado, menos estables y que por tanto desorben a menor temperatura, como indican los datos de DTP (Figura V-9). A 500°C se produce la desorción de prácticamente todas las especies adsorbidas, destacando únicamente las bandas situadas a 1.581, 1.303 y 1.255  $\text{cm}^{-1}$ , debidas probablemente a restos de especies de tipo nitrato quelato muy estables. Es significativa la ausencia a alta temperatura de las bandas a  $\approx 1.350$  y 1.025  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a la especie  $\text{N}_2\text{O}_2^-$ .

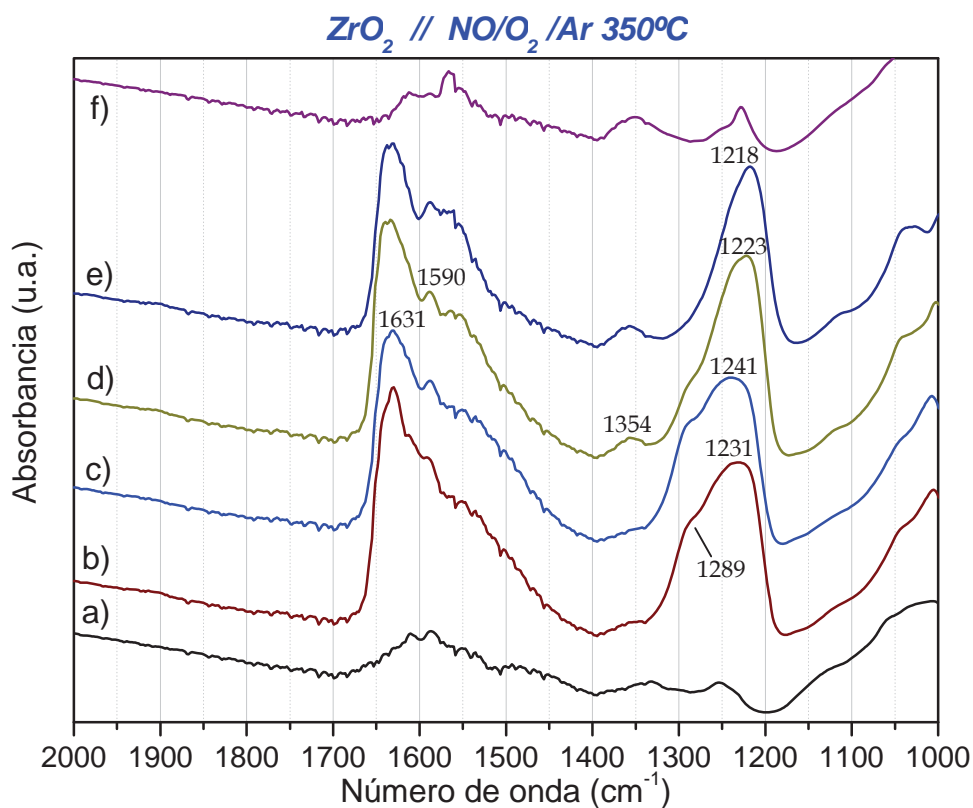


Figura V-29.- Espectros IR de  $\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/O<sub>2</sub>/Ar 350°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.

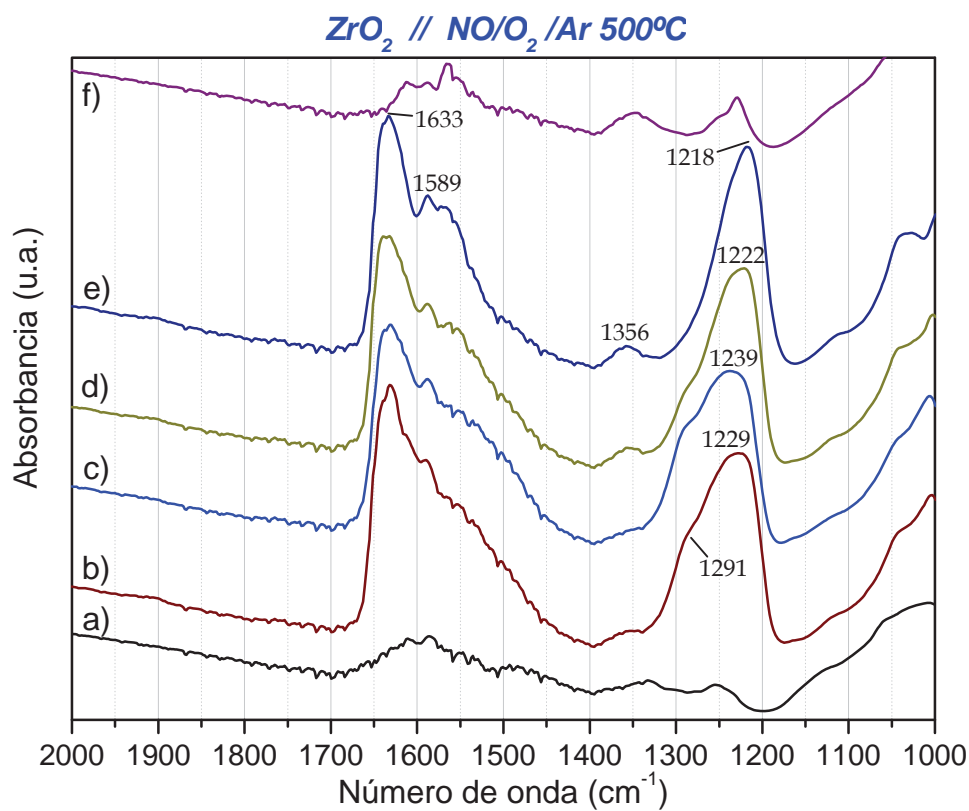


Figura V-30.- Espectros IR de  $\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/O<sub>2</sub>/Ar 500°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.

Espectros similares se obtienen tras la adsorción de mezclas NO/O<sub>2</sub>/Ar a 350°C y 500°C (Figura V-29 y Figura V-30 respectivamente), aunque algo menos intensos que tras la adsorción a 25°C, especialmente en torno a los 1.500 (G4), y 1.300 cm<sup>-1</sup> (G6), lo que parece indicar que en estas condiciones se desfavorece ligeramente la formación de todas las especies, pero especialmente las NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Como puede observarse, la intensidad de las bandas es independiente de la temperatura a la que se realiza la coadsorción (cuando ésta es elevada, 350 ó 500°C), contrariamente a lo que ocurre en el caso de la adsorción de NO, indicando de nuevo que la presencia de oxígeno en la fase gaseosa favorece la adsorción reactiva de NO, por lo que en estos casos, la historia previa de la muestra no es tan relevante para la formación de especies nitrato y nitrito en la superficie del óxido de circonio. Por otro lado, en las coadsorciones a 350 y 500°C puede observarse de nuevo la aparición de las especies N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> (≈1.350 y ≈1.025 cm<sup>-1</sup>), no formadas en la coadsorción a 25°C, lo que vuelve a indicar que su formación está favorecida a alta temperatura (T>200°C).

### V.5.3. Estudio de la interacción de la superficie de ZrO<sub>2</sub> con hidrocarburos.

La interacción de metano con la superficie del óxido de circonio se ha estudiado mediante la adsorción de éste a 500°C (Figura V-31), lo que provoca la aparición de tres bandas centradas a 3.015 (en la región de ν<sub>CH</sub>, no mostrada en la figura), 1.342 y 1.305 cm<sup>-1</sup>, que desaparecen tras la purga en flujo de argón a 25°C.

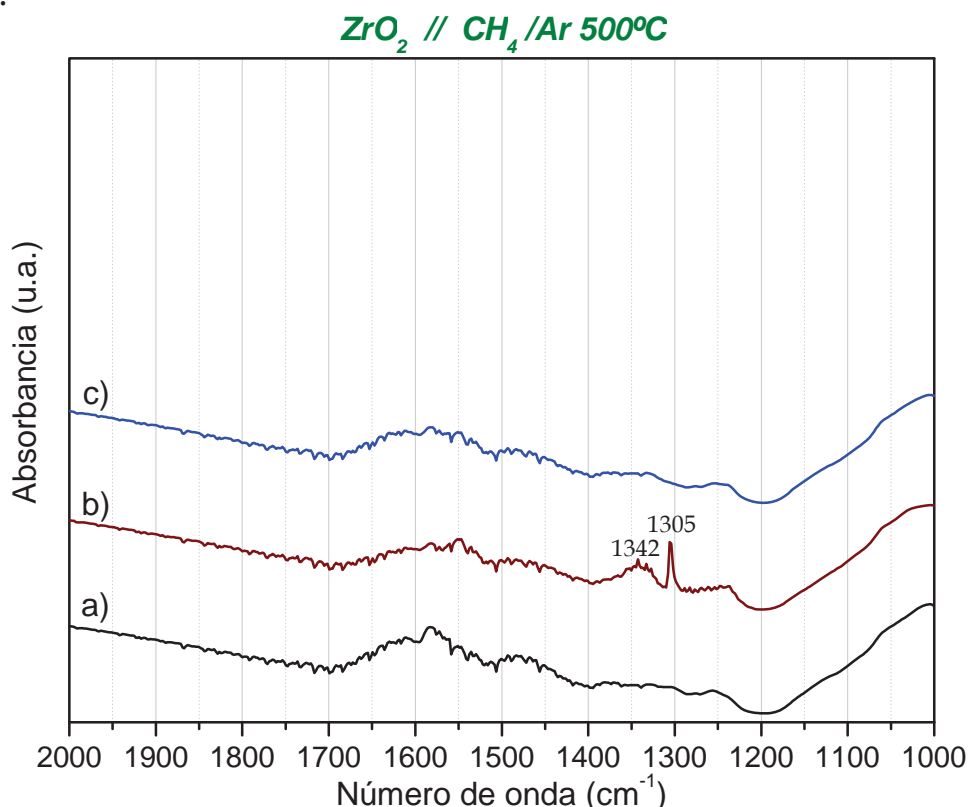


Figura V-31.- Espectros IR de ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) CH<sub>4</sub>/Ar 500°C, c) Ar 25°C.

Dado que en fase gaseosa, el metano presenta bandas de absorción a 4.063, 2.940, 1.350, 1.320 y 1.270 cm<sup>-1</sup>{Handbook of data on organic compounds, (1994)}, en

nuestro caso, estas bandas deben corresponder a especies de metano débilmente adsorbidas en la superficie del óxido, y que desorben totalmente tras la purga en flujo de argón a temperatura ambiente.

Unos resultados totalmente equivalentes se obtienen tras la coadsorción de metano y oxígeno a  $500^\circ\text{C}$ , indicando la ausencia de especies adsorbidas parcialmente oxidadas procedentes del hidrocarburo, en estas condiciones experimentales.

Por tanto, la interacción del metano con la superficie del óxido de circonio es débil. Sin embargo, los datos RTP han mostrado que puede ser reactivo frente a algunas de las especies superficiales obtenidas por adsorción de NO (fundamentalmente nitratos). Para estudiar más detenidamente este aspecto, se han realizado una serie de experimentos de coadsorción de NO y metano sobre  $\text{ZrO}_2$  a distintas temperaturas. En la Figura V-32, se representa el espectro infrarrojo tras la coadsorción de ambos compuestos a  $25^\circ\text{C}$ .

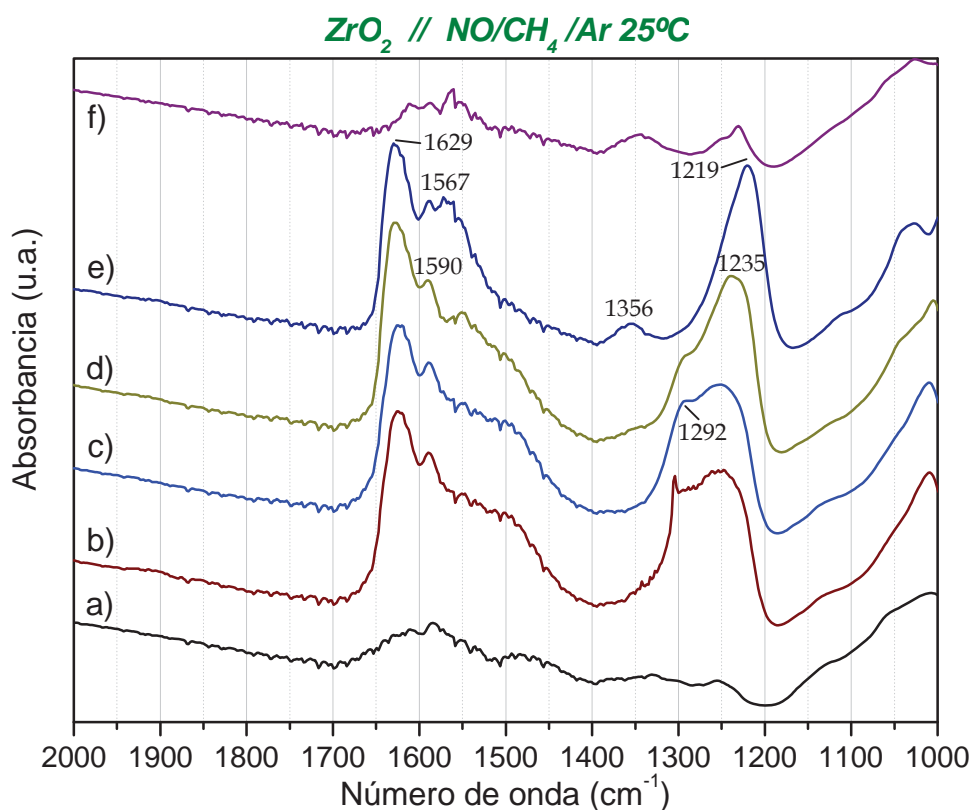


Figura V-32.- Espectros IR de  $\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos siguientes: a)  $\text{O}_2/\text{Ar } 500^\circ\text{C}$ , b)  $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{Ar } 25^\circ\text{C}$ , c)  $\text{Ar } 25^\circ\text{C}$ , d)  $\text{Ar } 200^\circ\text{C}$ , e)  $\text{Ar } 350^\circ\text{C}$ , f)  $\text{Ar } 500^\circ\text{C}$ .

Como puede apreciarse, se produce la aparición de bandas de absorción correspondientes a especies nitrato y nitrito (nitro) ( $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ), véase Tabla V-3), junto con la banda de metano adsorbido a  $1.305 \text{ cm}^{-1}$ , que desaparece tras la purga en argón. No obstante es necesario indicar que las bandas que aparecen en estos espectros, y la evolución de las mismas con los tratamientos de calentamiento, son más parecidas a las obtenidas tras la adsorción de NO a  $200^\circ\text{C}$  (Figura V-25), o coadsorción de NO y oxígeno a  $25^\circ\text{C}$  (Figura V-28), que tras la adsorción de NO a temperatura ambiente (Figura V-19), por lo que parece ser que en estas condiciones, la presencia de  $\text{CH}_4$  favorece la formación de especies adsorbidas  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ), al igual que ocurre en presencia de oxígeno.

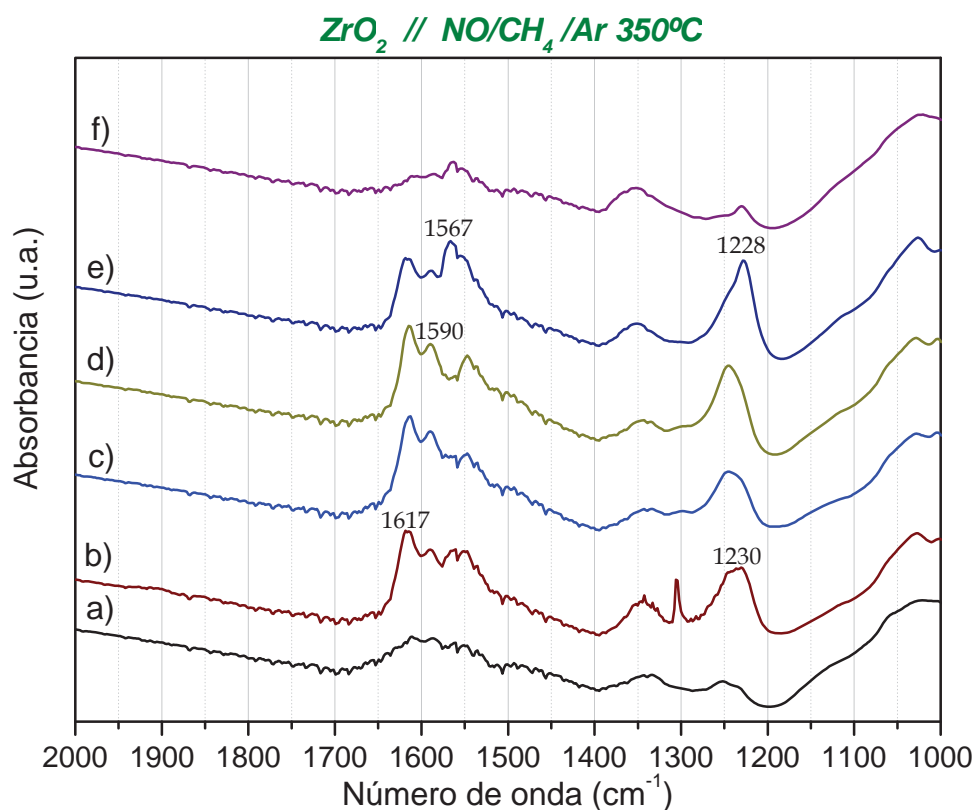


Figura V-33.- Espectros IR de ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/CH<sub>4</sub>/Ar 350°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.

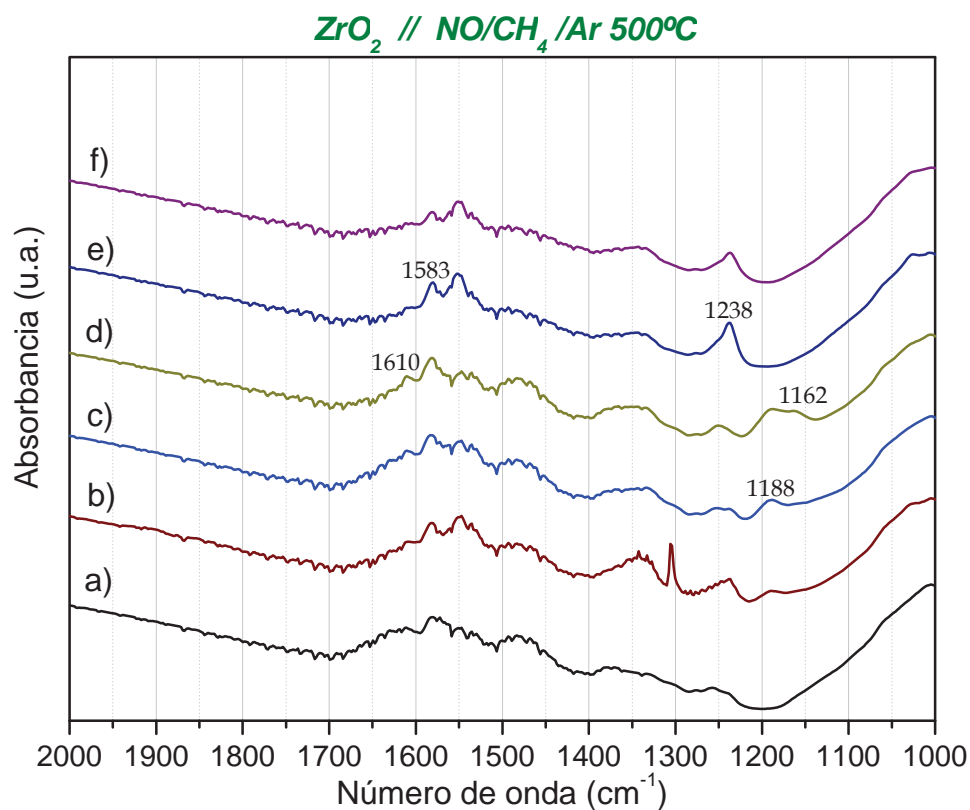


Figura V-34.- Espectros IR de ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/CH<sub>4</sub>/Ar 500°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.



Sin embargo, las coadsorciones de NO y metano a 350 y 500°C, recogidas en la Figura V-33 y Figura V-34 respectivamente, ofrecen unos resultados esencialmente coincidentes a los obtenidos en ausencia de metano (Figura V-26 y Figura V-27), con la salvedad de la aparición de bandas de metano débilmente adsorbido, y que desaparecen tras la purga en argón a 25°C, no observándose el efecto promotor en la adsorción de NO que aparece en la coadsorción a 25°C (Figura V-32).

Los espectros infrarrojos tras la coadsorción de NO, metano y oxígeno a 25°C se recogen en la Figura V-35. Espectros idénticos a los anteriores se han obtenido tras las coadsorciones a 350 y 500°C, que a su vez son similares a los obtenidos previamente en ausencia de metano, mediante coadsorción de NO y oxígeno (Figura V-28, Figura V-29 y Figura V-30), apareciendo únicamente pequeñas diferencias en las intensidades relativas de las bandas. Por tanto estos resultados ponen de manifiesto que la distribución de especies adsorbidas en la superficie del óxido de circonio en condiciones próximas a las de reacción (mezclas de NO, metano y oxígeno a temperaturas en torno a 500°C –en el caso de los sistemas con cobre esta temperatura oscila dependiendo del contenido en este metal, entre 340 y 460°C–), no se afecta por la presencia de metano, lo que sería congruente con que la reacción de *reducción catalítica selectiva* SCR, transcurriese a través de un mecanismo de tipo *Eley-Rideal*, en el que las especies nitrato y nitrito (nitro) adsorbidas, reaccionarían directamente con el hidrocarburo en la fase gaseosa {Shelef, (1995); Parvulescu y col., (1998); Hadjiivanov, (2000) y referencias internas}.

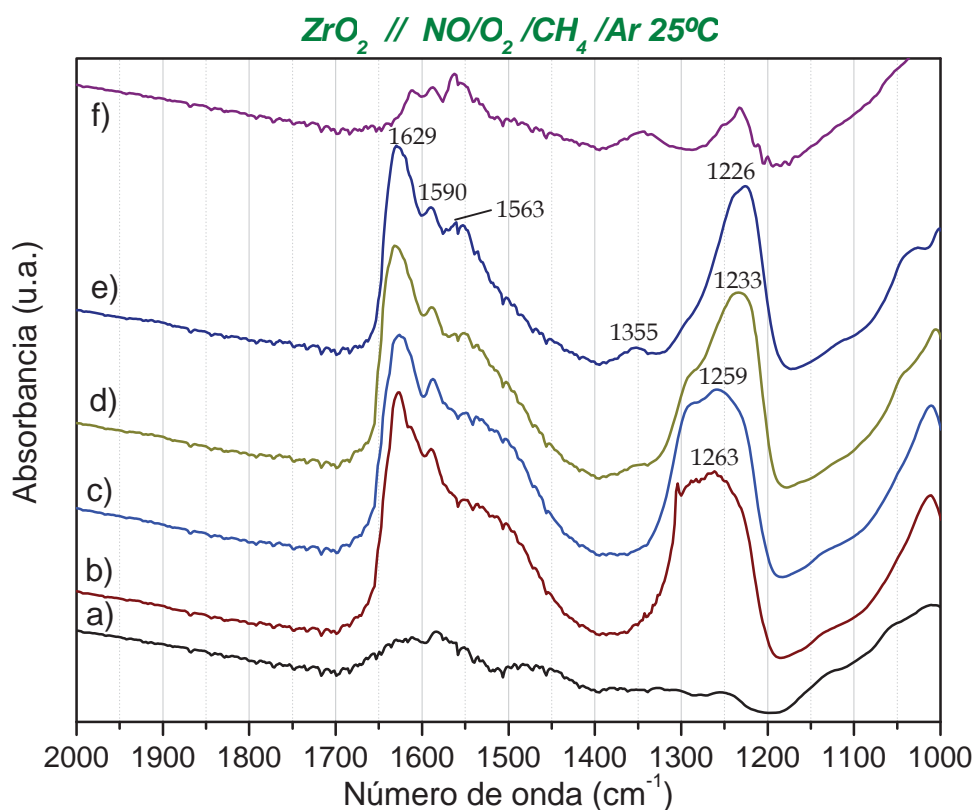


Figura V-35.- Espectros IR de  $\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos siguientes: a)  $\text{O}_2/\text{Ar}$  500°C, b)  $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$  25°C, c)  $\text{Ar}$  25°C, d)  $\text{Ar}$  200°C, e)  $\text{Ar}$  350°C, f)  $\text{Ar}$  500°C.

Por último se han realizado una serie de experimentos similares utilizando propano como hidrocarburo, que es más propicio que el metano a sufrir reacciones de craqueo térmico<sup>{Vollhardt y Schore, (1996)}</sup>, como se ha comprobado durante las experiencias de actividad catalítica (Capítulo IV), favoreciendo por tanto la aparición de depósitos hidrocarbonados en la superficie del óxido. Así, el tratamiento con la mezcla  $C_3H_8/Ar$  a  $500^\circ C$  (Figura V-36), únicamente origina la aparición de una serie de bandas débiles a  $\approx 1550$  y  $\approx 1450\text{ cm}^{-1}$ , que se pueden observar aunque con muy poca intensidad en el espectro inicial (espectro a), y que pueden asignarse como se ha indicado anteriormente a especies de tipo *carboxilato* ( $\nu_{as}(-COO^-)$  y  $\nu_s(-COO^-)$  respectivamente), y, o *carbonato* (véase Pág. 191). Además también aparece una banda a  $2.965\text{ cm}^{-1}$  (no mostrada en la figura), correspondiente al modo de tensión de los enlaces C-H, que desaparece tras la purga con argón a temperatura ambiente.

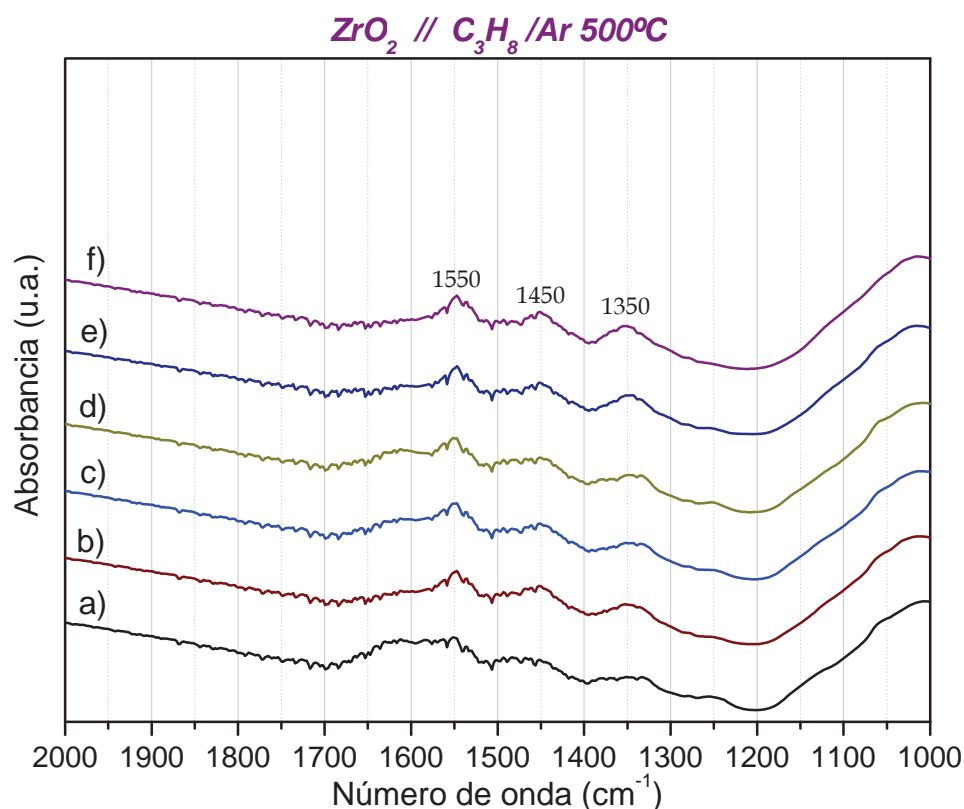


Figura V-36.- Espectros IR de  $ZrO_2$  tras los tratamientos siguientes: a)  $O_2/Ar\ 500^\circ C$ , b)  $C_3H_8/Ar\ 500^\circ C$ , c)  $Ar\ 25^\circ C$ , d)  $Ar\ 200^\circ C$ , e)  $Ar\ 350^\circ C$ , f)  $Ar\ 500^\circ C$ .

Los resultados obtenidos tras la coadsorción de propano y oxígeno a  $500^\circ C$ , recogidos en la Figura V-37, muestran de nuevo la aparición de las mismas bandas asociadas a especies carboxilato, algo más intensas, observándose igualmente la banda debida a los modos de tensión C-H situada a  $2.965\text{ cm}^{-1}$ . La aparición de especies carboxilato indicaría la existencia de un proceso de adsorción oxidativa de propano, inducido tanto por el oxígeno presente en la fase gaseosa, como por especies superficiales del soporte de óxido de circonio. Las especies formadas son estables a temperaturas de  $500^\circ C$ , sin disminución alguna de la intensidad de estas bandas respecto de las mismas, presentes tras los tratamientos a menores temperaturas.

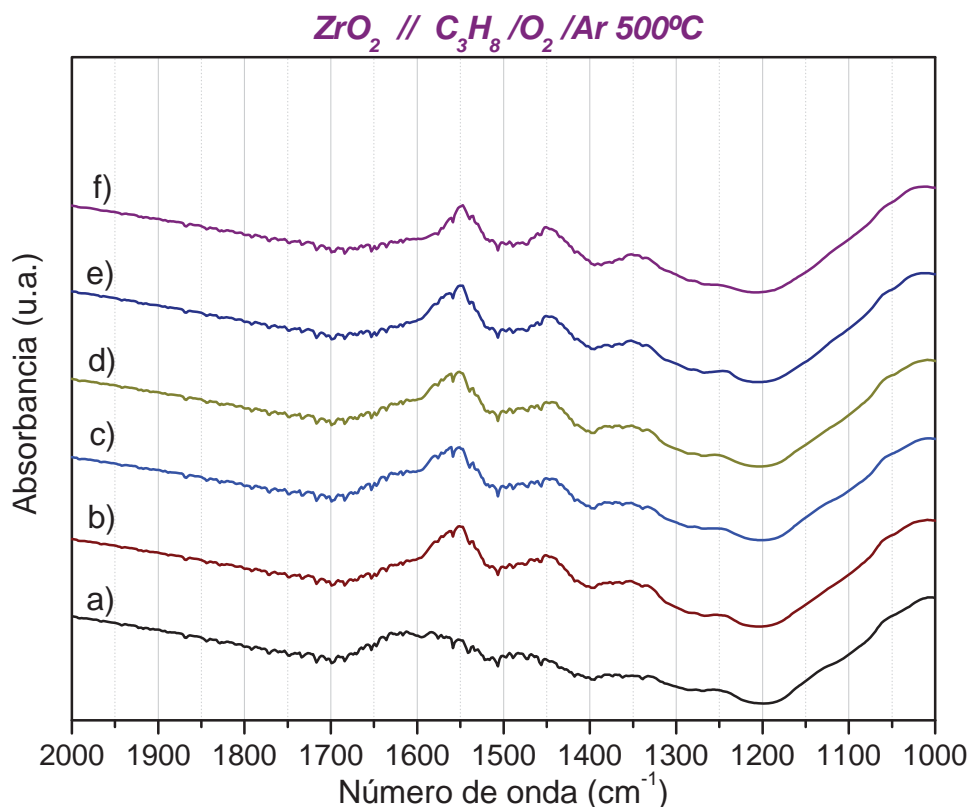


Figura V-37.- Espectros IR de  $\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos siguientes: a)  $\text{O}_2/\text{Ar } 500^\circ\text{C}$ , b)  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar } 500^\circ\text{C}$ , c)  $\text{Ar } 25^\circ\text{C}$ , d)  $\text{Ar } 200^\circ\text{C}$ , e)  $\text{Ar } 350^\circ\text{C}$ , f)  $\text{Ar } 500^\circ\text{C}$ .

De nuevo, la coadsorción de NO y propano a  $25^\circ\text{C}$ , recogida en la Figura V-38, favorece la formación de especies nitrato y nitrito (nitro), en la superficie de la muestra como ocurría con el empleo de metano en la situación análoga (Figura V-32), indicando que en estas condiciones, el hidrocarburo juega un papel similar al del oxígeno en los procesos de adsorción de NO (véase Figura V-28). El mismo experimento realizado a  $500^\circ\text{C}$ , origina la formación de bandas de absorción muy débiles, con espectros muy similares a los obtenidos en las mismas condiciones tras la adsorción de NO (Figura V-27), y la coadsorción de NO y metano (Figura V-34), evidentemente, en este último caso sin la presencia de las bandas de absorción debidas a metano, por lo que de nuevo se pone de manifiesto el importante papel de los grupos oxígeno superficiales en la adsorción de NO.

Unos espectros similares a los obtenidos tras la coadsorción de NO y oxígeno (Figura V-28), y tras la coadsorción de NO y propano a  $25^\circ\text{C}$  (Figura V-38), se obtienen tras la coadsorción de NO, oxígeno y propano a  $25^\circ\text{C}$  (Figura V-39), con la formación de especies nitrato y nitrito (nitro), indicando por tanto que en estas condiciones de baja temperatura de adsorción, el oxígeno y el propano ejercen un efecto similar en la adsorción de NO (el metano presenta el mismo efecto).

La coadsorción de NO, oxígeno y propano, a  $500^\circ\text{C}$ , origina bandas de absorción correspondientes a las especies nitrato y nitrito (nitro), con espectros muy similares a los obtenidos en las mismas condiciones en ausencia del hidrocarburo (Figura V-30), que no se forman en ausencia de oxígeno en la mezcla reactiva (Figura V-27).

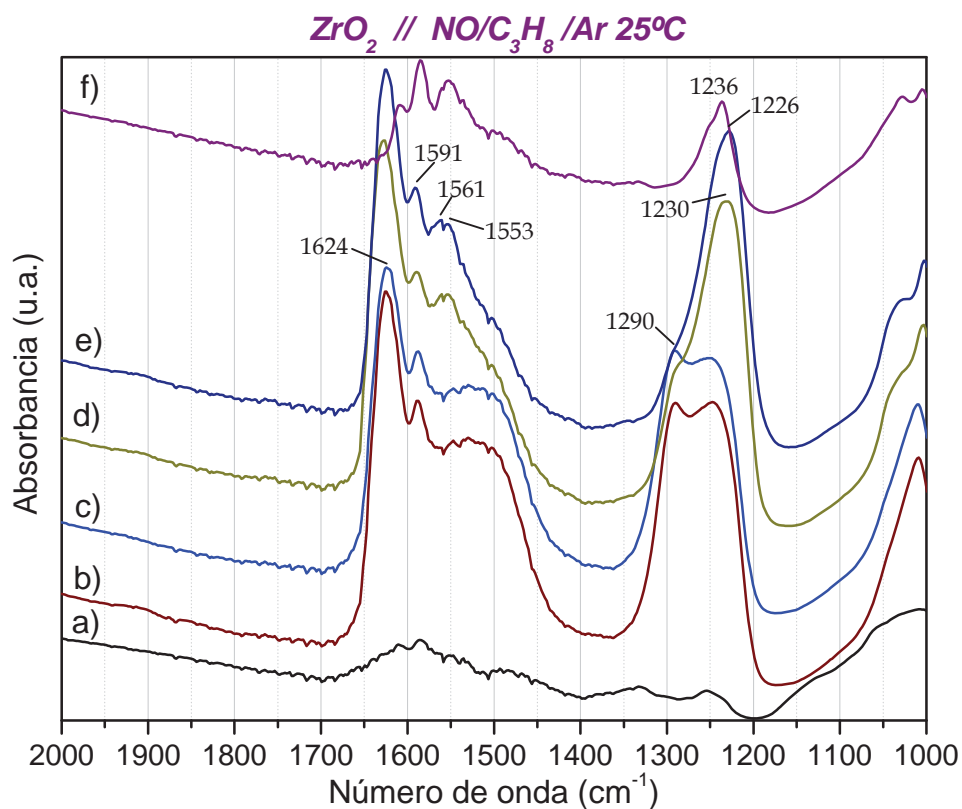


Figura V-38.- Espectros IR de ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/Ar 25°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.

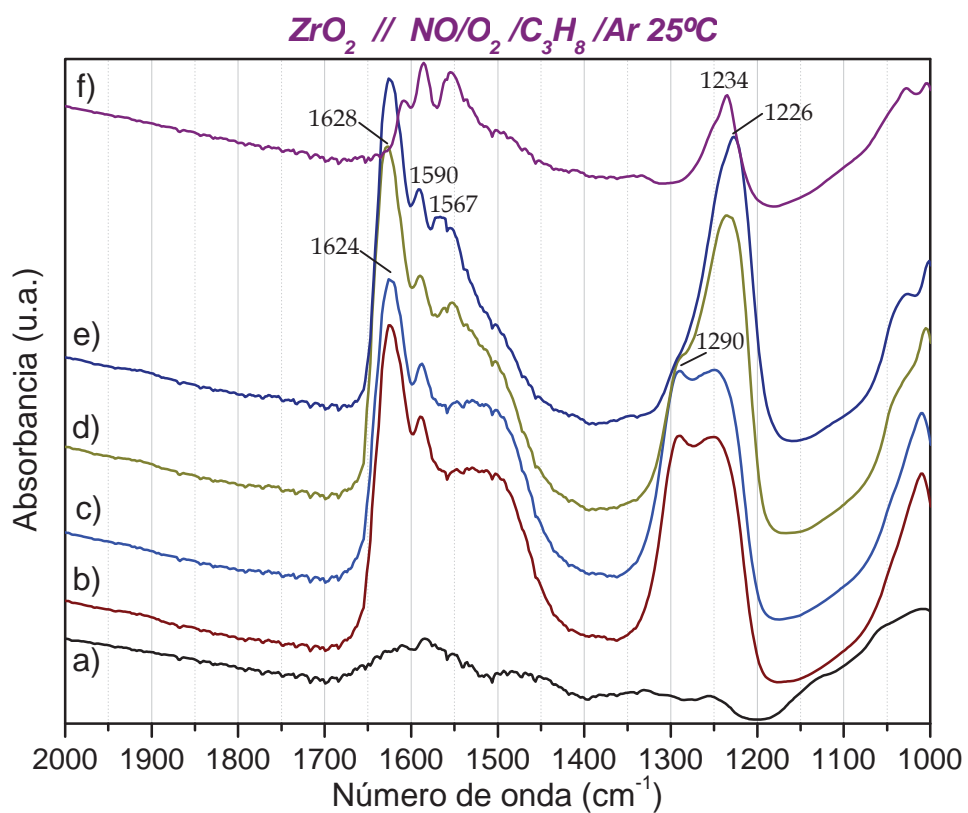


Figura V-39.- Espectros IR de ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 25°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.

En estas condiciones, la presencia de propano en la mezcla gaseosa, no parece tener influencia sobre las bandas de absorción del espectro IR, por lo que a falta de otras pruebas, estos datos parecen ser congruentes con que los procesos de eliminación de los óxidos de nitrógeno con propano, en estos sistemas óxido, transcurrirían a través de un mecanismo de tipo *Eley-Rideal*. No obstante hay que tener presente que el propano puede generar depósitos orgánicos en el catalizador, que por diversos motivos podrían no observarse por espectroscopia infrarroja (véase epígrafe V.7), y que podrían suponer un cambio en el mecanismo<sup>{Shelef, (1995); Parvulescu y col., (1998); Hadjiivanov, (2000) y referencias internas}</sup>.

Por tanto, los resultados obtenidos mediante la adsorción de NO sobre óxido de circonio, en presencia y ausencia de oxígeno y, o metano o propano, muestran una elevada reactividad de su superficie, con formación fundamentalmente de especies nitrato y nitrito (nitro) tanto quelato como puente. Esta reactividad está fuertemente influenciada por el grado de hidroxilación y de oxidación de la superficie, de forma que coadsorbido en presencia de oxígeno, la formación de especies  $NO_x^-$  ( $x=2,3$ ) superficiales se ve favorecido. Un efecto similar, aunque con un origen menos claro, se ha observado cuando la adsorción de NO se realiza en presencia de hidrocarburos (metano y propano). Los resultados obtenidos muestran que la interacción de ambos hidrocarburos con la superficie de óxido de circonio, es muy débil, observándose únicamente en el caso de propano bandas de muy baja intensidad correspondientes a especies carboxilato. Por otro lado, es significativo la existencia de especies adsorbidas tras los tratamientos a 500°C (fundamentalmente especies nitrato), temperaturas a las cuales se observa actividad catalítica, especialmente en el proceso  $CH_4$ -SCR donde la conversión es máxima a esta temperatura en el óxido de circonio estudiado.

#### *V.6. Estudio Infrarrojo de la interacción de $CuO_x/ZrO_2$ con mezclas de NO, $O_2$ e hidrocarburos.*

En el estudio de la actividad catalítica de los sistemas  $ZrO_2$  y  $CuO_x/ZrO_2$  se ha puesto de manifiesto como la presencia del metal modifica substancialmente los procesos catalíticos que tienen lugar en el óxido de circonio, favoreciéndose la eliminación por reducción de los óxidos de nitrógeno, que en el caso del proceso  $CH_4$ -SCR consigue disminuir la temperatura del máximo de conversión de NO de 500°C a 340-460°C dependiendo del contenido en cobre del sistema catalítico. Con el fin de estudiar la influencia del cobre en la formación de especies adsorbidas, se han registrado los espectros de absorción infrarroja del sistema  $CuO_x/ZrO_2$ , tras la adsorción de distintas mezclas gaseosas con NO, oxígeno e hidrocarburos. Este estudio se ha realizado sobre la muestra 3% $CuO_x/ZrO_2$ , y como en situaciones precedentes, se ha tratado previamente en  $O_2/Ar$  20% a 500°C. Las mezclas reactivas han estado compuestas por 1.000 ppm de NO, 3% de oxígeno y 2.500 ppm de hidrocarburo según el caso, tal y como se ha descrito en el Capítulo II.

##### **V.6.1. Estudio de la interacción de la superficie de $CuO_x/ZrO_2$ con NO.**

El estudio de la interacción del NO con el soporte de  $ZrO_2$  (epígrafe V.5.1), ha mostrado la formación de diversas especies de nitrógeno adsorbidas

en la superficie, fundamentalmente nitratos y nitritos (nitro), formulados de forma general como  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ) (véase Tabla V-3). Para iniciar el estudio del sistema con cobre, en la Figura V-40 se presentan los espectros de absorción infrarroja correspondientes a la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  tras la adsorción de NO a  $25^\circ\text{C}$ .

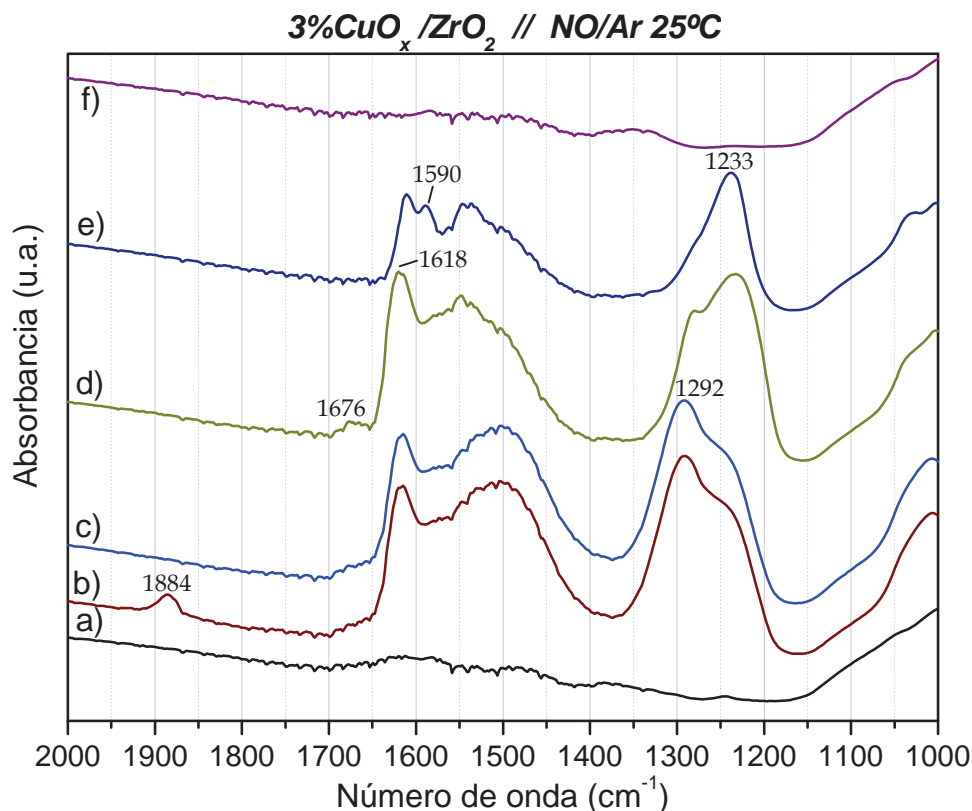


Figura V-40.- Espectros IR de  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos siguientes: a)  $\text{O}_2/\text{Ar}$   $500^\circ\text{C}$ , b)  $\text{NO}/\text{Ar}$   $25^\circ\text{C}$ , c)  $\text{Ar}$   $25^\circ\text{C}$ , d)  $\text{Ar}$   $200^\circ\text{C}$ , e)  $\text{Ar}$   $350^\circ\text{C}$ , f)  $\text{Ar}$   $500^\circ\text{C}$ .

Como puede observarse, aparecen una serie de bandas entre las que se encuentra la correspondiente a la especie  $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$  (mononitrosilo de cobre (II),  $\nu(\text{NO}) \approx 1.884 \text{ cm}^{-1}$  {Hadjiivanov, (2000)}), de carácter lábil, que desaparece tras la purga en argón a  $25^\circ\text{C}$ . El resto de las bandas presentes en la región  $1.650\text{-}1.200 \text{ cm}^{-1}$ , corresponden, tal y como se ha indicado anteriormente, a especies  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  adsorbidas, entre las que pueden señalarse las bandas a  $\approx 1.500$  (G4), y  $\approx 1.300 \text{ cm}^{-1}$  (G6), que disminuyen fuertemente su intensidad tras el tratamiento en argón a  $200$  y  $350^\circ\text{C}$ , y las bandas a  $\approx 1.620$  (G1) y  $\approx 1.230 \text{ cm}^{-1}$  (G7), que permanecen a temperaturas inferiores a  $500^\circ\text{C}$ . En la misma situación se encuentran el grupo de bandas situadas a  $\approx 1.590$  (G2), y  $\approx 1.540 \text{ cm}^{-1}$ . Es interesante anotar que la formación en este caso de bandas muy intensas de nitrato puente a  $1.620$  y  $1.300 \text{ cm}^{-1}$ , no requiere de la adición simultánea de oxígeno, como ocurría con el sustrato de  $\text{ZrO}_2$  a esta temperatura de adsorción, lo que indica que tanto la fase de cobre como el oxígeno favorecen los procesos de adsorción de NO sobre el  $\text{ZrO}_2$ . También cabe señalar la aparición de una banda a  $\approx 1.676 \text{ cm}^{-1}$ , cuya máxima intensidad se produce tras el tratamiento a  $200^\circ\text{C}$ , que no se detecta en el sistema sin cobre, y que podría corresponder a  $\text{NO}_2$  adsorbido (Figura V-5). Por último, otra diferencia significativa respecto del soporte de  $\text{ZrO}_2$  la constituyen las bandas  $\approx 1.500$  (G4), y  $\approx 1.300$



$\text{cm}^{-1}$  (G6), que proporcionalmente aparecen mucho más intensas en el sistema con cobre.

En congruencia con los datos obtenidos por DTP (Figura V-10), los grupos de bandas G4 y G6 corresponderían a especies que desorben en forma de NO (especies  $\text{NO}_2^-$ , cuya formación se encuentra favorecida en el sistema con cobre), ya que la estabilidad térmica de estas bandas concuerda con las temperaturas de desorción de NO, mientras que a  $350^\circ\text{C}$  permanecen las especies que a más alta temperatura desorben como NO y oxígeno (especies nitrato quelato fundamentalmente).

Los espectros de absorción infrarroja tras la adsorción de NO sobre  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  a  $200$  y  $350^\circ\text{C}$  se presentan en la Figura V-41 y Figura V-42 respectivamente. La adsorción a  $500^\circ\text{C}$  da lugar a espectros similares a los mostrados en la Figura V-42, si bien con bandas aun menos intensas. Al igual que ocurre en la muestra de óxido de circonio, la intensidad de las bandas de absorción, y por ende la cantidad de especies  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ) formadas en la superficie del catalizador, disminuye al incrementar la temperatura a la que tiene lugar la adsorción, aunque en presencia de cobre este efecto es mucho más acusado. Así, en la adsorción realizada a  $200^\circ\text{C}$  la disminución ya es muy importante, y tanto a  $350^\circ\text{C}$  como a  $500^\circ\text{C}$  apenas si se observan especies  $\text{NO}_x^-$ . La fase de cobre, debe por tanto disminuir la interacción entre las especies  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ) adsorbidas y la superficie catalítica, de modo que éstas especies labilizadas necesitan menos energía (temperatura) para desorber. Este fenómeno de labilización, podría estar relacionado con las características *redox* del cobre y en última instancia, con la fortaleza de los enlaces Cu-O-N (Capítulo VII).

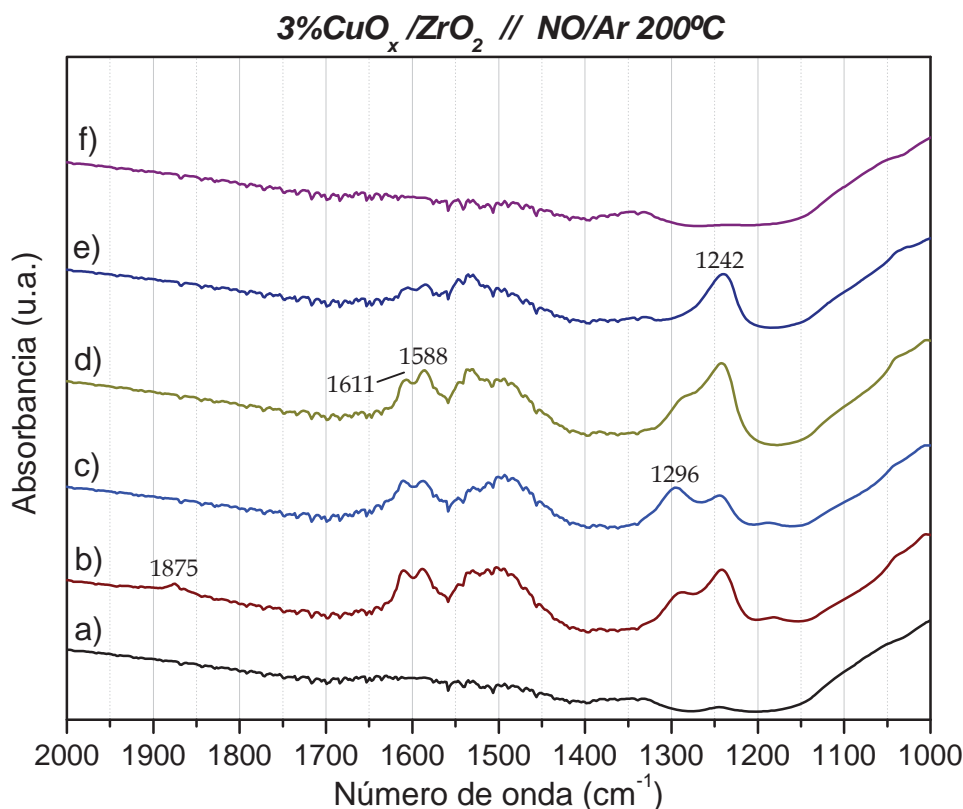


Figura V-41.- Espectros IR de 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar  $500^\circ\text{C}$ , b) NO/Ar  $200^\circ\text{C}$ , c) Ar  $25^\circ\text{C}$ , d) Ar  $200^\circ\text{C}$ , e) Ar  $350^\circ\text{C}$ , f) Ar  $500^\circ\text{C}$ .

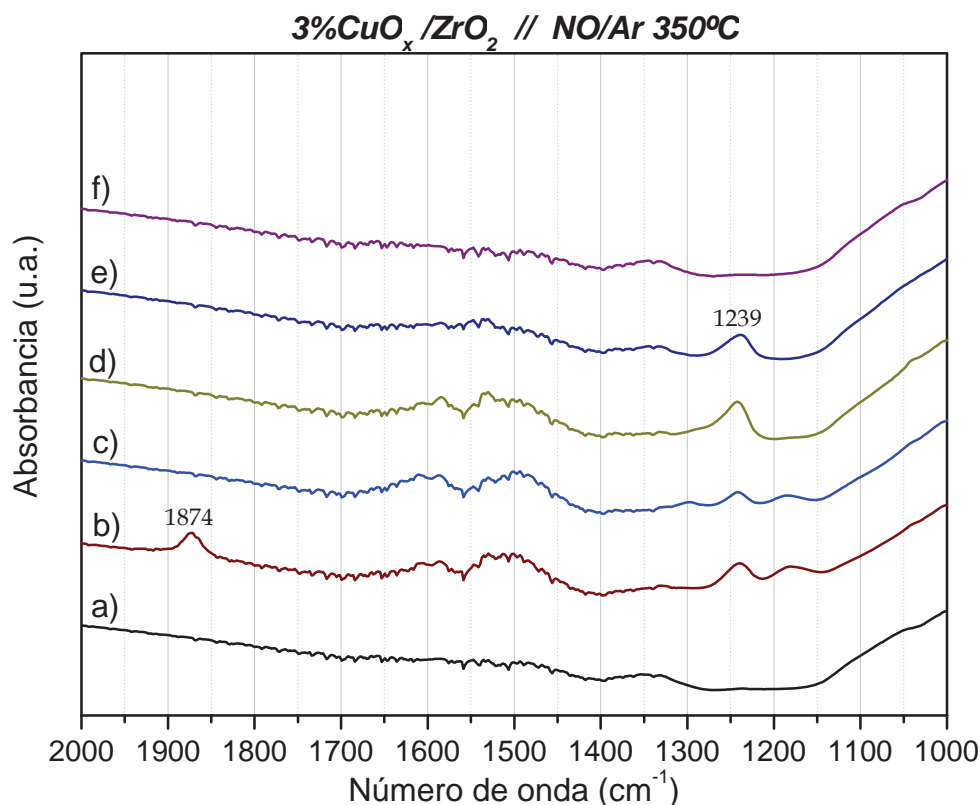


Figura V-42.- Espectros IR de 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/Ar 350°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.

### V.6.2. Estudio de la interacción de la superficie de CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> con NO/O<sub>2</sub>.

Como se ha visto durante el estudio del sistema ZrO<sub>2</sub> (epígrafe V.5.2), el oxígeno favorece la formación de la adsorción reactiva de NO produciendo un incremento general de todas las especies adsorbidas, especialmente las NO<sub>x</sub><sup>-</sup> (x=2,3). Respecto al sistema con cobre, en la Figura V-43 y Figura V-44 se recogen los espectros de absorción infrarroja de la muestra 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras realizar la coadsorción de NO y oxígeno a 25 y 500°C respectivamente. Como puede apreciarse, los resultados son similares a los obtenidos tras la adsorción de NO a 25°C sobre el mismo sistema (Figura V-40), confirmando que la presencia de cobre juega un papel equivalente al del oxígeno en los procesos de adsorción de NO. Las especies formadas (nitratos y nitritos (nitro)), son las mismas que se originan sobre el ZrO<sub>2</sub>, apareciendo además las propias del sistema con cobre (mononitrosilo de cobre (II) (1.889 cm<sup>-1</sup>) y NO<sub>2</sub> adsorbido (≈1.675 cm<sup>-1</sup>), que aparece tras el tratamiento a 200°C). Es interesante destacar en este punto, que la detección de este compuesto NO<sub>2</sub>, podría estar relacionada con la reacción de dismutación de NO, observada en este mismo sistema y en estas condiciones (epígrafe IV.2.1), e incluso con su detección en los procesos HC-CR (epígrafe IV.2.2), precisamente en torno a 200°C.

La mayor proporción relativa de especies NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (nitro o nitrito monodentado) en el sistema con cobre, puesta de manifiesto por el incremento relativo de la absorción de las bandas G4 (≈1.540 cm<sup>-1</sup>), y G6 (1.280 cm<sup>-1</sup>), está de acuerdo con los datos DTP (Figura V-9 y Figura V-12), donde en general se observa un ligero incremento en la desorción relativa de NO en el sistema con Cu.

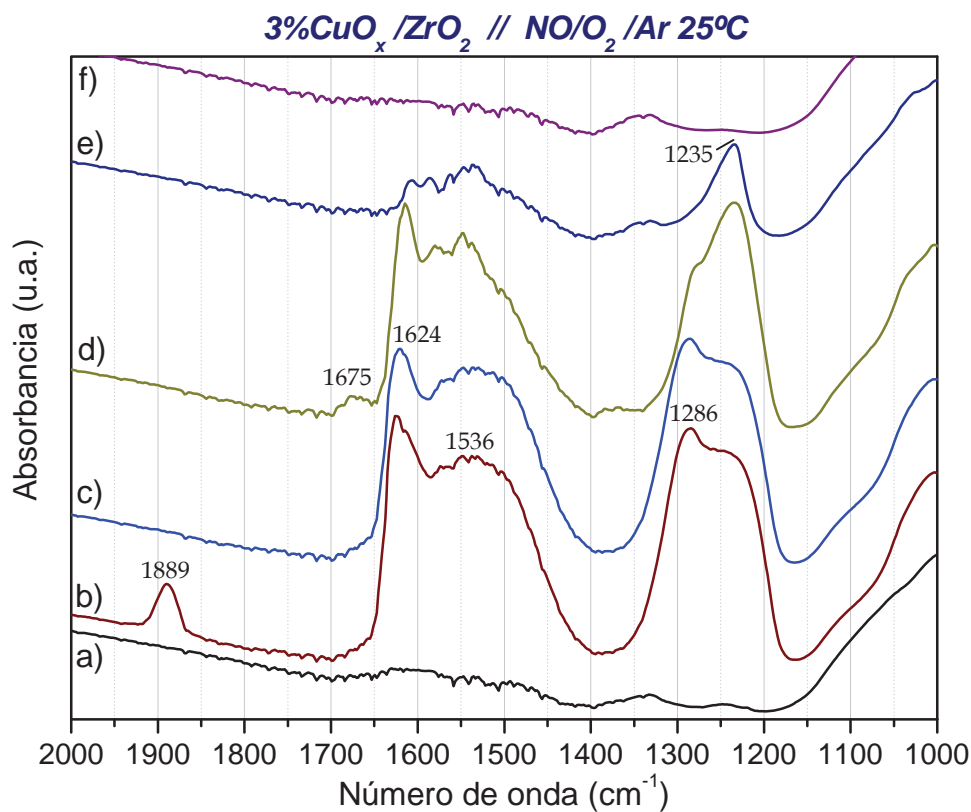


Figura V-43.- Espectros IR de 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/O<sub>2</sub>/Ar 25°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.

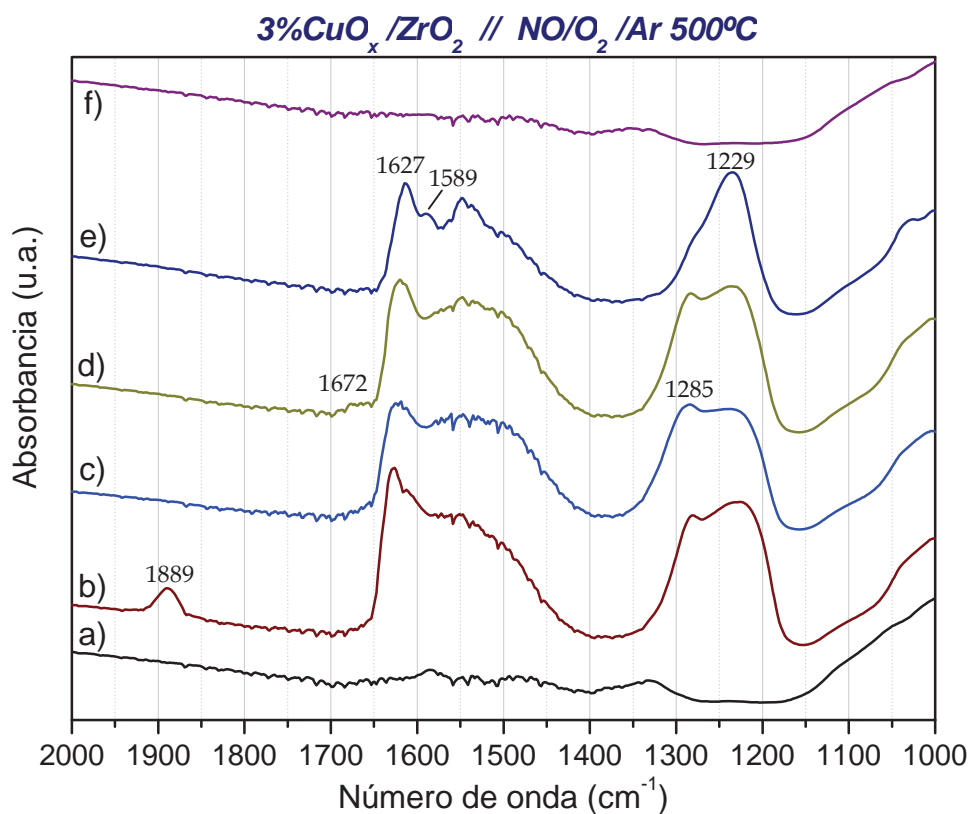


Figura V-44.- Espectros IR de 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/O<sub>2</sub>/Ar 500°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.

La mayor labilidad de las especies adsorbidas sobre el sistema con cobre, puesta de manifiesto en los experimentos de DTP (Figura V-9 y Figura V-12), se observa igualmente de forma general en estos espectros de absorción infrarroja, obteniéndose bandas proporcionalmente menos intensas en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  para temperaturas de desorción equivalentes (Figura V-28 y Figura V-43), y donde se presenta de forma muy característica la desorción completa, tras el tratamiento a  $500^\circ\text{C}$ , mientras que en el soporte  $\text{ZrO}_2$  quedan especies adsorbidas a dicha temperatura, principalmente especies nitrato  $\text{NO}_3^-$ . Este hecho, probablemente está íntimamente relacionado con que mientras el óxido de circonio presenta su máxima actividad a  $500^\circ\text{C}$  (para el proceso  $\text{CH}_4\text{-SCR}$ ), en el sistema con cobre la máxima actividad se encuentra a menor temperatura.

### V.6.3. Estudio de la interacción de la superficie de $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ con hidrocarburos.

En epígrafes anteriores se ha abordado el estudio de la interacción de los hidrocarburos metano y propano sobre el óxido de circonio, habiéndose observado que dichos compuestos interaccionan muy débilmente con la superficie de este óxido. De forma análoga, se ha estudiado por espectroscopia de absorción FT-IR, la interacción de estos hidrocarburos con el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

Al igual que en el soporte de óxido de circonio, la adsorción de metano a  $500^\circ\text{C}$  en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  (Figura V-45), origina bandas a  $1306$ ,  $1339$  y  $3.015\text{ cm}^{-1}$  (esta última no mostrada en la figura), debidas a especies derivadas de este hidrocarburo débilmente adsorbido, y que desaparecen tras una purga en argón a  $25^\circ\text{C}$ .

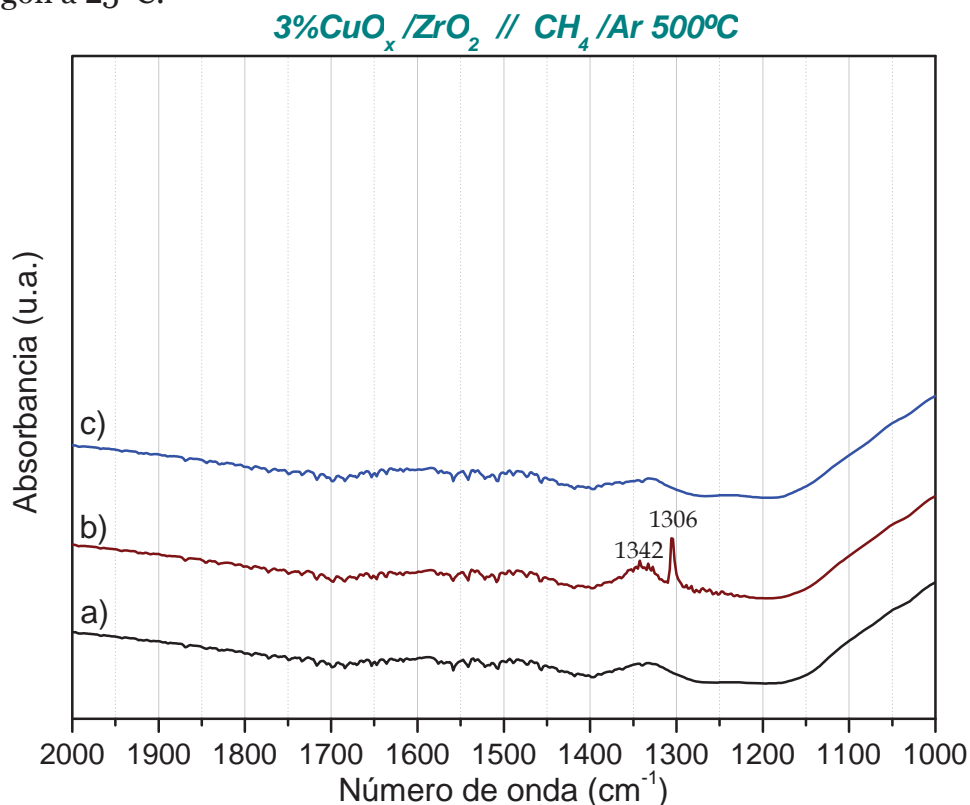


Figura V-45.- Espectros IR de  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos siguientes: a)  $\text{O}_2/\text{Ar}$   $500^\circ\text{C}$ , b)  $\text{CH}_4/\text{Ar}$   $500^\circ\text{C}$ , c)  $\text{Ar}$   $25^\circ\text{C}$ .

Los resultados obtenidos tras la coadsorción de NO y metano se presentan en la Figura V-46, Figura V-47 y Figura V-48, para las temperaturas de adsorción 25, 350 y 500°C respectivamente.

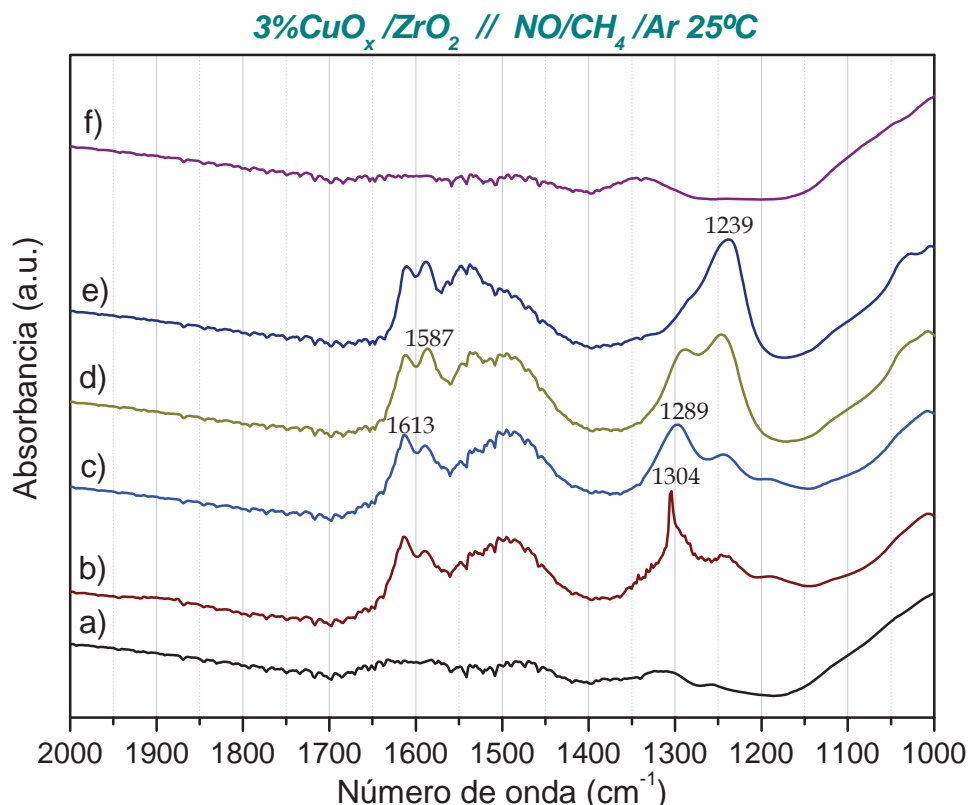


Figura V-46.- Espectros IR de 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/CH<sub>4</sub>/Ar 25°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.

Como puede observarse, en general se obtienen resultados similares a los conseguidos previamente para la adsorción de NO (Figura V-40 y Figura V-42), con bandas a 1.500 (*G4*), y 1.300 (*G6*) cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub><sup>-</sup> nitro y, o nitrito monodentado), 1.620 (*G1*) y 1.230 (*G7*) cm<sup>-1</sup> (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> puente o quelato). En la coadsorción realizada a 25°C (Figura V-46), las bandas de absorción son menos intensas que las obtenidas tras la adsorción de NO (Figura V-40, b), no observándose en este caso el efecto promotor del hidrocarburo en la adsorción de NO, visto anteriormente en el caso del ZrO<sub>2</sub> (Figura V-32), debido probablemente a la mayor labilidad que proporciona la fase de cobre a las especies adsorbidas.

Por otra parte, prácticamente no se detecta la banda correspondiente al Cu<sup>2+</sup>-NO, lo que parece indicar la reducción parcial del cobre por el metano a especies monovalentes (Capítulo VI), incapaces de interactuar directamente con NO gaseoso, o bien la decoración de las especies de cobre con especies hidrocarbonadas. No obstante en las coadsorciones realizadas a mayores temperaturas (350 y 500°C), puede observarse como aumenta la intensidad de la misma, indicativo de la oxidación de especies de cobre parcialmente reducidas a Cu<sup>2+</sup>, o bien a la eliminación de depósitos hidrocarbonados que impiden la interacción de las especies de cobre (II) con la fase gaseosa. En este caso, la banda aparece particularmente desplazada a menor número de onda (≈1.863 cm<sup>-1</sup>), lo cual, como se comenta en detalle en el epígrafe V.7, podría deberse a interacciones intermoleculares entre el mononitrosilo y otros grupos superfi-

ciales, o a interacciones electrónicas del cobre que produzcan cambios en la densidad electrónica del mismo.

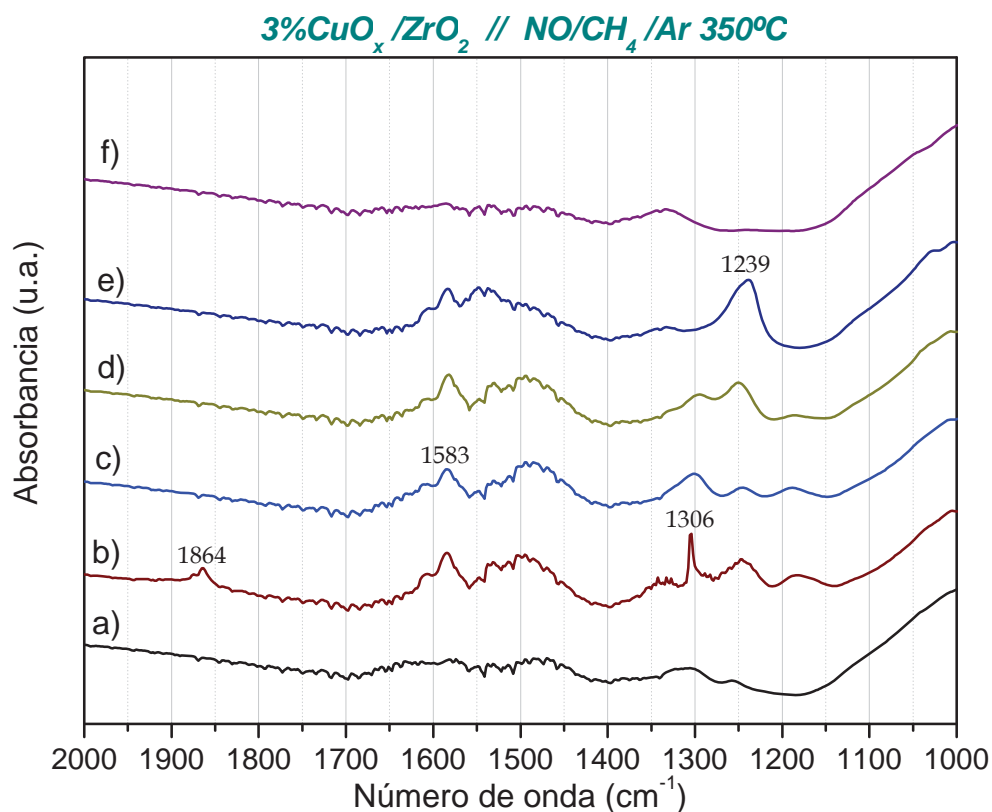


Figura V-47.- Espectros IR de 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/CH<sub>4</sub>/Ar 350°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.

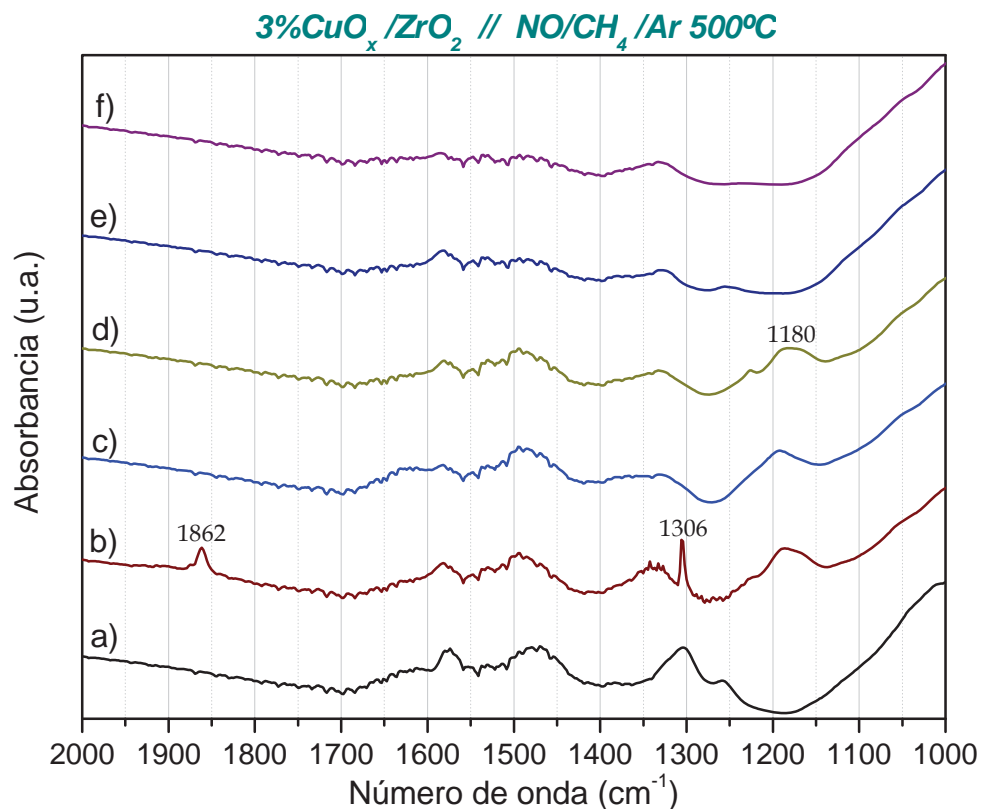


Figura V-48.- Espectros IR de 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/CH<sub>4</sub>/Ar 500°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.



Los espectros infrarrojos correspondientes a la coadsorción de NO, oxígeno y metano a temperaturas comprendidas entre 25 y 500°C, se recogen en la Figura V-49, Figura V-50 y Figura V-51.

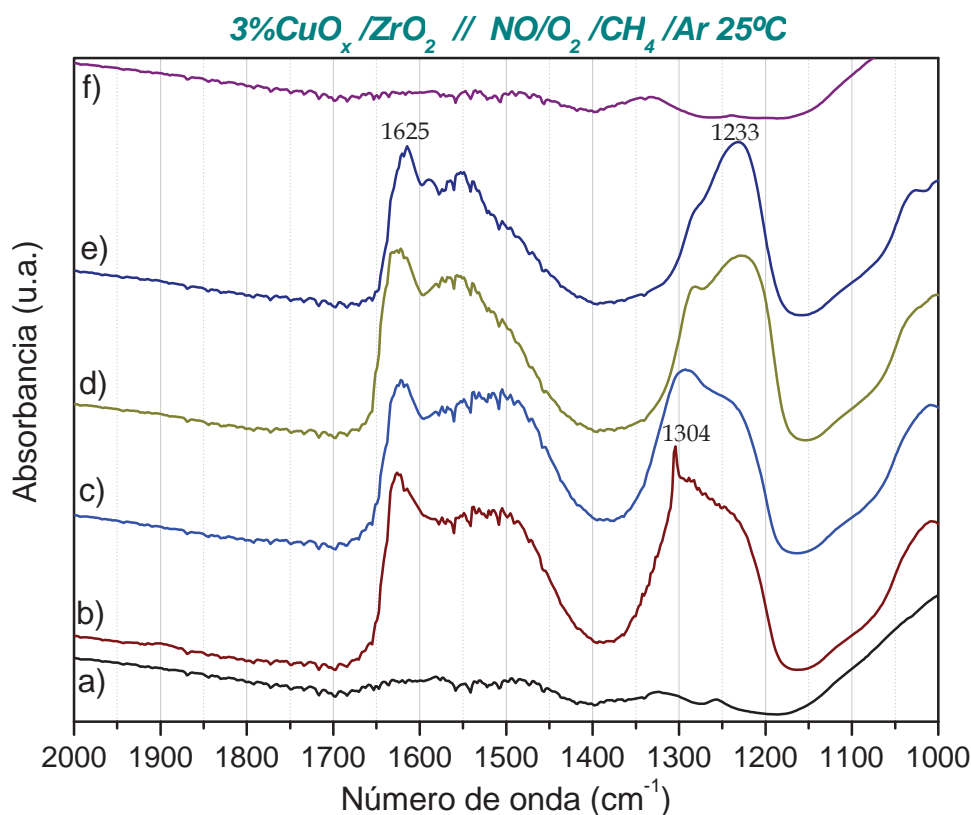


Figura V-49.- Espectros IR de 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 25°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.

Son, al igual que lo observado previamente en la coadsorción de NO y oxígeno, muy parecidos entre sí, con grupos de bandas principales a  $\approx 1.620$  y  $\approx 1.230 \text{ cm}^{-1}$  (G1 y G7) ( $\text{NO}_3^-$  puente o quelato), y  $\approx 1.500$  y  $\approx 1.300 \text{ cm}^{-1}$  (G4 y G6) ( $\text{NO}_2^-$  nitro y, o nitrito monodentado). El tratamiento en argón a 350°C produce la pérdida de intensidad de las bandas a  $\approx 1.550$  y  $\approx 1.300 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2^-$ ), que estarían asociadas al proceso de desorción en forma de NO a baja temperatura observado por DTP ( $\text{NO}_{\text{ads}}$ ) (Figura V-12), mientras que el tratamiento a 500°C, elimina todas las especies adsorbidas.

La banda correspondiente al mononitrosilo de cobre (II), que aparece en estas experiencias desplazada a mayores número de onda ( $\approx 1.895 \text{ cm}^{-1}$ ) (véase epígrafe V.7), es de menor intensidad relativa que la banda obtenida en experimentos análogos en ausencia de metano (Figura V-43 y Figura V-44), lo que sugiere una menor cantidad de centros  $\text{Cu}^{2+}$  en la superficie del sistema catalítico, capaces de interaccionar con NO, ya sea por reducción parcial del cobre divalente por parte del metano, o por decoración de las partículas de cobre con depósitos carbonosos, lo que se abordará con más detalle en el próximo capítulo.

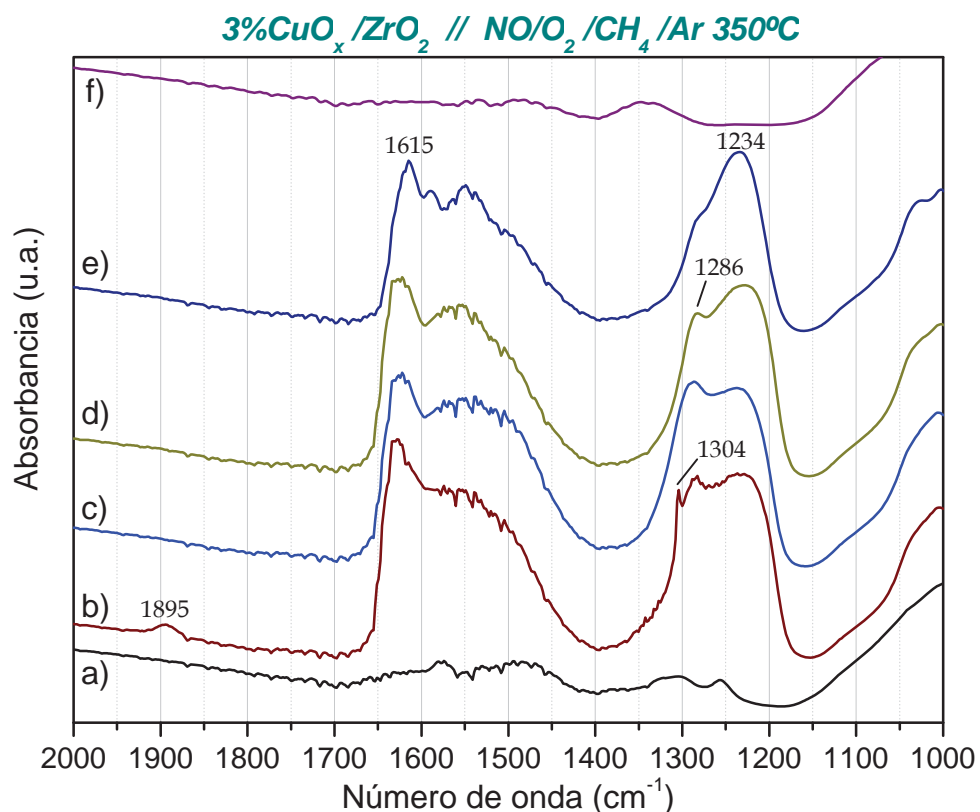


Figura V-50.- Espectros IR de 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 350°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.

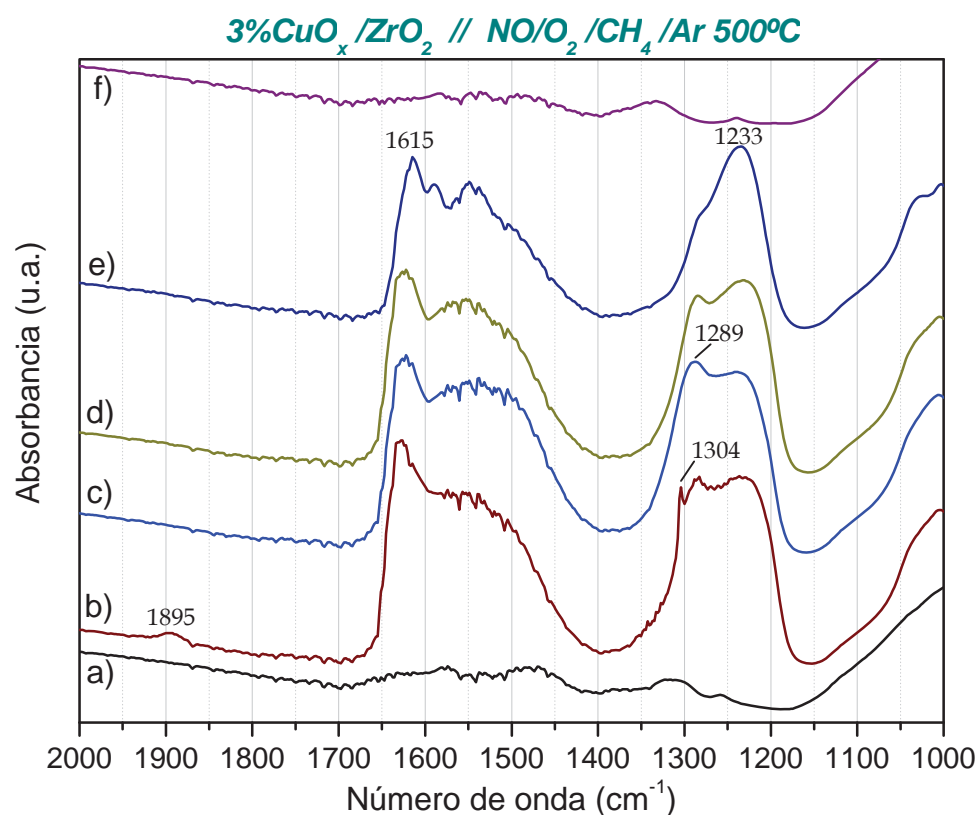


Figura V-51.- Espectros IR de 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 500°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.

De forma similar a las experiencias realizadas con metano, se han efectuado una serie de experimentos en los que el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  se ha puesto en contacto con propano (2.500 ppm), a 300 y 500°C. Los espectros infrarrojos obtenidos de esta forma se presentan en la Figura V-52. Al contrario de lo observado previamente con el óxido de circonio (Figura V-36), en este caso se detecta la formación de bandas intensas a 1.553 y 1.442  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a *especies carboxilato* ( $\nu_{\text{as}}(\text{-COO}^-)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{-COO}^-)$ ) {Rachmady y Vannice, (2002); Nakamoto, (1997); Pretsch y col., (1993)}, lo que pone de manifiesto el papel del cobre favoreciendo la interacción de este hidrocarburo con el soporte del catalizador. La formación de especies carboxilato superficiales pone de nuevo en evidencia la reactividad superficial de los grupos oxigenados del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , necesarios tanto para la formación de especies  $\text{NO}_x$  superficiales, como para la formación de carboxilatos a través de procesos como los mostrados en la ecuación [V-5], si bien para la formación de éstos últimos es necesaria la presencia de cobre en el proceso, por lo que estos grupos oxigenados que producen carboxilatos deben estar íntimamente relacionados con la fase soportada.

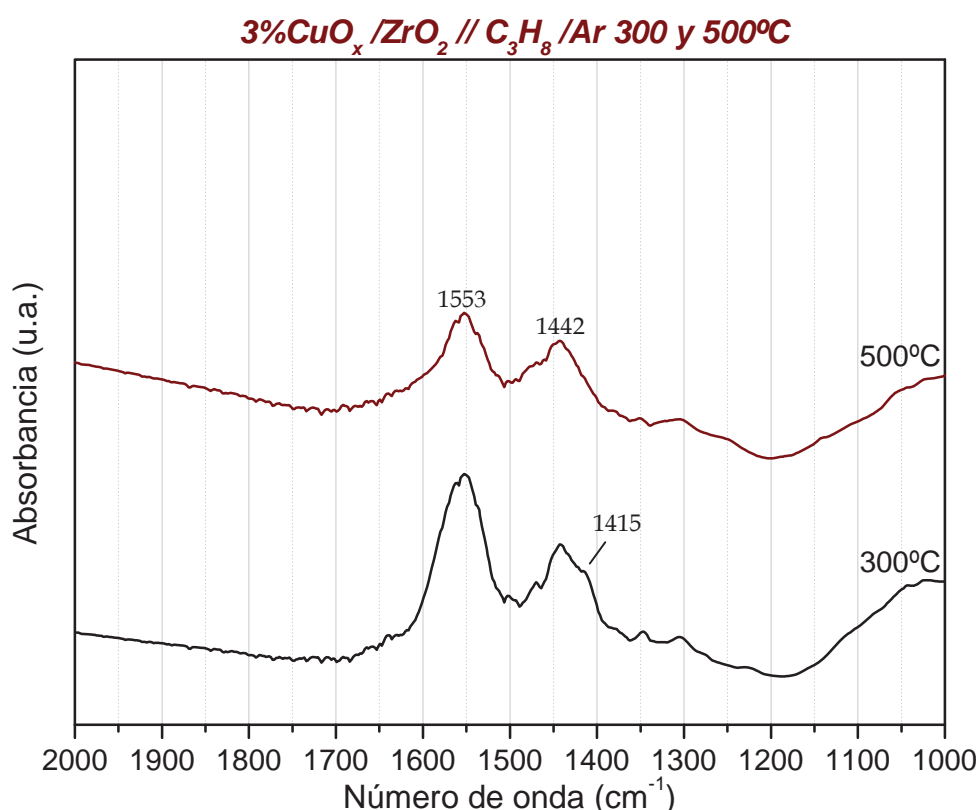
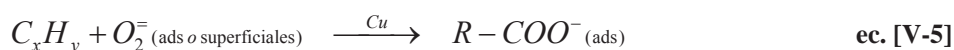


Figura V-52.- Espectros IR de 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> previamente calcinada en O<sub>2</sub>/Ar 500°C, tras los tratamientos con C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/Ar a 300 y 500°C.

La coadsorción de NO y propano a 25°C, recogida en la Figura V-53, muestra un comportamiento similar al previamente descrito para la adsorción de NO a 25°C (Figura V-40), mientras que la misma experiencia a 500°C (Figura V-54), presenta un comportamiento completamente distinto.

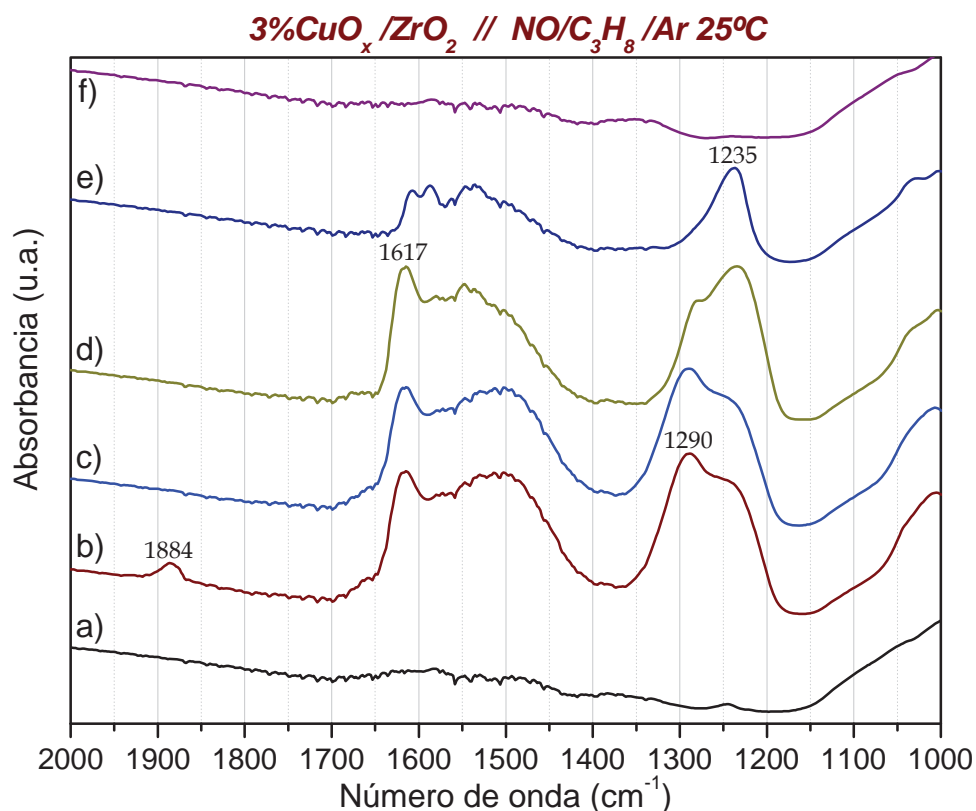


Figura V-53.- Espectros IR de 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/Ar 25°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.

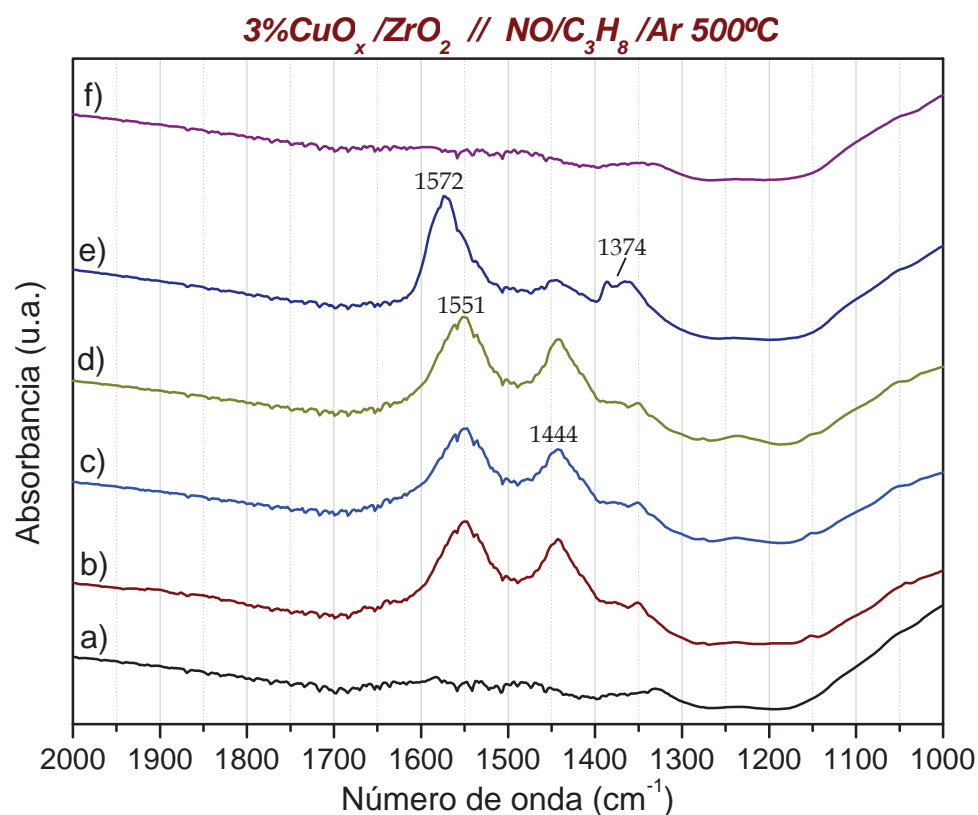


Figura V-54.- Espectros IR de 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) O<sub>2</sub>/Ar 500°C, b) NO/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/Ar 500°C, c) Ar 25°C, d) Ar 200°C, e) Ar 350°C, f) Ar 500°C.

En este caso, aún sin observarse claramente la formación de especies  $\text{NO}_x^-$  adsorbidas, si aparecen de nuevo las bandas correspondientes a especies carboxilato a  $1.551$  y  $1.444\text{ cm}^{-1}$ , que se desplazan a  $1.572$  y  $\approx 1.374\text{ cm}^{-1}$  (en realidad esta última absorción se trata de dos bandas en torno a esa posición), tras un tratamiento en argón a  $350^\circ\text{C}$ , las cuales podrían corresponder tanto a las tensiones  $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$  y  $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)$ , de especies *formiato*<sup>{Haneda y col., (2002)}</sup>, como a especies hidrocarbonosas de tipo *coque*<sup>{Blackmond y col., (1982)}</sup> (véase epígrafe V.7). En este último caso, el tratamiento térmico a  $350^\circ\text{C}$ , podría causar la descomposición de las especies carboxilato previamente formadas, dando lugar a una capa de coque.

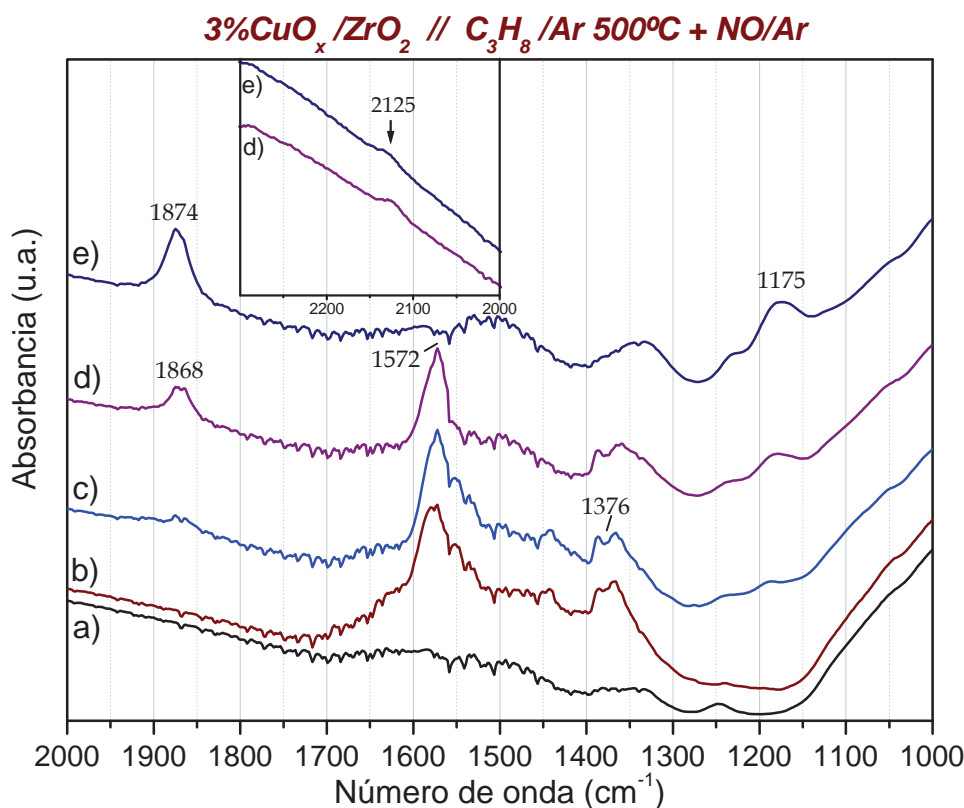
Esta interpretación se ve apoyada por los resultados obtenidos tras la adsorción de propano a  $500^\circ\text{C}$ , sobre una muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  tratada con Ar a  $500^\circ\text{C}$  (Figura V-55 b). En este caso, la adsorción de este hidrocarburo sobre una superficie deshidroxilada da lugar directamente a la aparición de las bandas a  $1.572$  y  $1.376\text{ cm}^{-1}$  y no las bandas correspondientes a especies carboxilato. Esto indicaría que dichas bandas son originadas por especies de carbono tipo coque, las cuales se forman en condiciones menos oxidantes (tratamiento térmico en Ar de especies carboxilato o adsorción de propano a  $500^\circ\text{C}$  sobre una superficie pretratada con Ar a  $500^\circ\text{C}$ ). Por el contrario, en condiciones más oxidantes (especies oxígeno reactivas en la superficie), se favorece la formación de especies carboxilato derivadas del hidrocarburo.

Con el fin de determinar la estabilidad de estas especies de carbono tipo coque frente al NO, se ha sometido el sistema a tratamientos con NO a temperaturas crecientes (Figura V-55). Como puede observarse, sólo a temperaturas superiores a  $350^\circ\text{C}$  se eliminan completamente estas especies de carbono de la superficie del catalizador, temperatura que coincide con la de comienzo de la actividad para la reducción catalítica en este sistema con propano, tal y como se comprobó en el Capítulo IV (Figura IV-13). La eliminación de este coque tras el tratamiento con NO a  $500^\circ\text{C}$  sugiere la existencia de un proceso de oxidación de dichas especies con el NO de la fase gaseosa, observándose el desarrollo de la banda G9 ( $1.175\text{ cm}^{-1}$ ), correspondiente a especies  $\text{NO}^-$ , que podrían proceder de la reducción de éste.

Es interesante observar que aunque en ningún caso aparecen bandas correspondientes a especies  $\text{NO}_x^-$  adsorbidas en el intervalo  $1.650\text{--}1.200\text{ cm}^{-1}$ , ya a temperaturas tan bajas como  $200^\circ\text{C}$  aparece la banda a  $\approx 1.875\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al mononitrosilo de cobre (II) (Figura V-55 c). Este hecho, que se produce sin que las bandas de restos carbonosos se alteren de forma apreciable, podría indicar que ya a esta temperatura se produce la oxidación de las especies carbonosas depositadas sobre el metal por el NO, con lo cual, aparecen especies  $\text{Cu}^{2+}$  en la superficie, capaces de generar el mononitrosilo de cobre (II) detectado. El aumento en la intensidad de la banda correspondiente  $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$  con la temperatura del tratamiento, indica un incremento de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  expuestas superficialmente, como consecuencia de la eliminación de restos carbonosos que pueden estar decorando dichas especies, y, o de la oxidación de especies  $\text{Cu}^+$ , previamente reducidas por el tratamiento con el hidrocarburo (véase Capítulo VI, Figura VI-26 y VI-41).

Finalmente es interesante señalar la aparición de una banda poco intensa en torno a  $2.125\text{ cm}^{-1}$ , para temperaturas de tratamiento superiores a  $200^\circ\text{C}$  (Figura V-55 espectros d y e), que podría corresponder al modo  $\nu_{\text{s}}(-\text{CN})$  de especies adsorbidas con el grupo funcional  $-\text{CN}$ <sup>{Haneda y col., (2002)}</sup>. Estas especies po-

drían ser un intermedio de reacción, o uno de los productos de la interacción entre los restos carbonosos expuestos en la superficie del catalizador, y el NO gaseoso. Este punto intentará aclararse en el capítulo siguiente mediante el uso de la espectroscopia de fotoelectrones (XPS) (véase Figura VI-28 y texto adjunto).



**Figura V-55.-** Espectros IR de 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos siguientes: a) Ar 500°C, b) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/Ar 500°C, c) NO/Ar 200°C, d) NO/Ar 350°C, e) NO/Ar 500°C.

Para terminar, los espectros obtenidos tras la coadsorción de NO, oxígeno y propano a 25 y 500°C se muestran en la Figura V-56 y Figura V-57 respectivamente. En estas experiencias puede observarse la aparición de mezclas de bandas correspondientes a especies NO<sub>x</sub><sup>-</sup> adsorbidas junto con otras debidas a especies de tipo coque (1.572 y ≈1.375 cm<sup>-1</sup>). En ambos casos, tras el tratamiento en argón a 350°C, desaparecen completamente las bandas asociadas a especies NO<sub>x</sub><sup>-</sup>, permaneciendo únicamente las bandas a 1.572 y 1.375 cm<sup>-1</sup> correspondientes, como ya se ha dicho, a especies carbonosas de tipo coque. Esta mayor labilidad de las especies NO<sub>x</sub><sup>-</sup> coadsorbidas con restos carbonosos respecto a las bandas presentes en ausencia de hidrocarburo (Figura V-43 y Figura V-44), podría deberse a la existencia de algún tipo de reacción superficial con las especies de carbono presentes. Por último es interesante destacar la aparición de una banda a ≈1.660 cm<sup>-1</sup> que podría corresponder al grupo funcional *carbonilo* {Pretsch y col., (1993)}, originado por la oxidación del hidrocarburo. Esta banda desaparece completamente a los 350°C.

Otro dato interesante que se extrae de estos experimentos de coadsorción de NO y propano, es la menor intensidad de la banda de mononitrosilo de cobre (II) cuando se observa la formación de bandas de restos hidrocarbonosos, lo cual podría estar relacionado con una menor cantidad de especies Cu<sup>2+</sup> presentes.



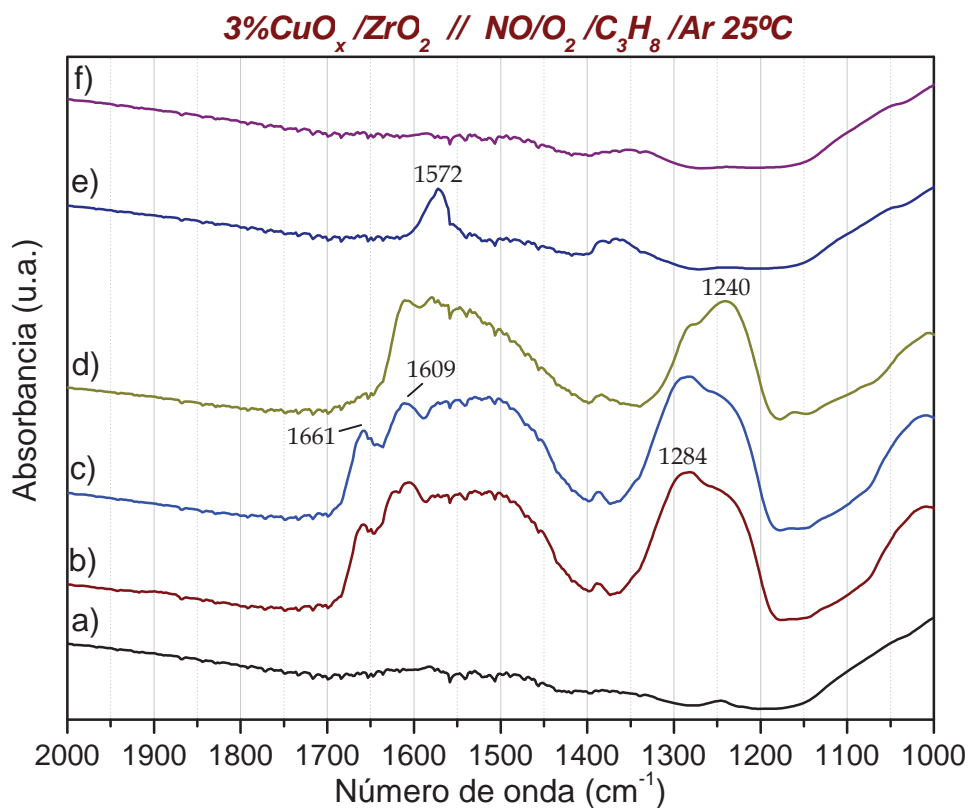


Figura V-56.- Espectros IR de  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos siguientes: a)  $\text{O}_2/\text{Ar } 500^\circ\text{C}$ , b)  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar } 25^\circ\text{C}$ , c)  $\text{Ar } 25^\circ\text{C}$ , d)  $\text{Ar } 200^\circ\text{C}$ , e)  $\text{Ar } 350^\circ\text{C}$ , f)  $\text{Ar } 500^\circ\text{C}$ .

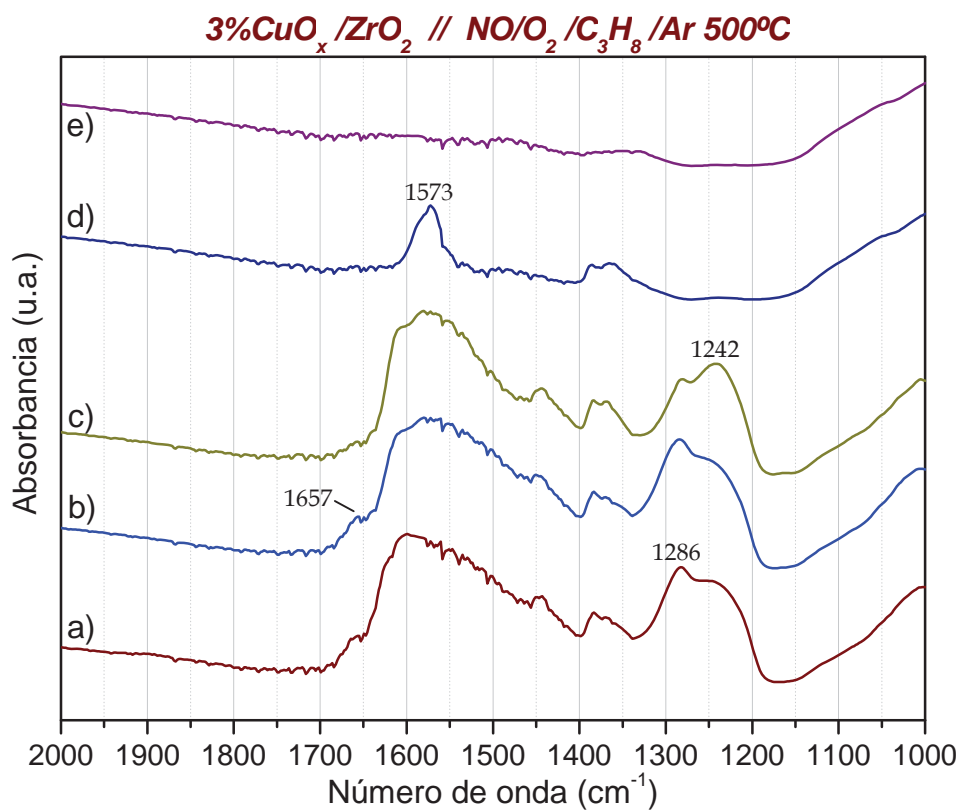


Figura V-57.- Espectros IR de  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos siguientes: a)  $\text{O}_2/\text{Ar } 500^\circ\text{C} + \text{NO}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ar } 500^\circ\text{C}$ , b)  $\text{Ar } 25^\circ\text{C}$ , c)  $\text{Ar } 200^\circ\text{C}$ , d)  $\text{Ar } 350^\circ\text{C}$ , e)  $\text{Ar } 500^\circ\text{C}$ .

Los datos obtenidos indican claramente la existencia de una interacción entre el propano y la superficie del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  que da lugar a la formación de especies carbonosas de tipo coque y carboxilato, dependiendo de las condiciones de adsorción (básicamente del grado de hidroxilación superficial). La formación de especies carboxilato en el material catalítico implica la existencia de un proceso de adsorción reactiva del propano, en el que la fase de óxido de cobre juega un papel crucial, ya que como puede observarse en la Figura V-36 y Figura V-37, en ausencia de esta fase, dichas especies se forman en muy pequeña proporción. Esto unido al hecho de que la banda de mononitrosilo de cobre es muy débil en los casos donde se detectan especies carboxilato adsorbidas (Figura V-54), podría indicar que el proceso de adsorción de este hidrocarburo transcurriría a través de la oxidación del mismo por la fase de óxido de cobre, lo que implicaría la formación de especies de cobre reducidas, incapaces de adsorber NO y generar la especie mononitrosilo de cobre (II).



Esta hipótesis se estudiará en el capítulo siguiente con otras técnicas, como la *espectroscopia de fotoelectrones de rayos X* (XPS), y de *absorción de rayos X* (XAS), más adecuadas para determinar el estado de oxidación del cobre.

Finalmente, parece clara la existencia de reacción entre las especies adsorbidas procedentes del NO y del hidrocarburo (propano), hecho de gran relevancia para un posible mecanismo de eliminación de estos óxidos.

### V.7. Resumen y Conclusiones.

En el presente capítulo se ha abordado el estudio de la interacción de mezclas NO, oxígeno e hidrocarburo, con la superficie de los sistemas catalíticos  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , así como la naturaleza de las especies adsorbidas formadas tras dicha interacción.

El NO interacciona con la superficie de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  formando principalmente *nitrato quelato y puente*  $\text{NO}_3^-$ , así como *nitritos monodentados* y *especies nitro*  $\text{NO}_2^-$ , anotadas conjuntamente como  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ). Otras especies adsorbidas producidas en menor cantidad son el *mononitrosilo de circonio (IV)*  $\text{Zr}^{4+}\text{-NO}$ , y los *aniones*  $\text{N}_2\text{O}_2^-$  y  $\text{NO}^-$ . Además de estas especies, en el sistema con cobre aparece *mononitrosilo de cobre (II)*  $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ , y  $\text{NO}_2$ .

Las especies de tipo nitrito monodentado y nitro ( $x=2$ ), desorben en forma de NO a temperaturas más bajas ( $<300^\circ\text{C}$ ), que las especies nitrato ( $x=3$ ), que lo hacen en forma de NO y oxígeno ( $>300^\circ\text{C}$ ). Este tipo de desorción con descomposición de las especies nitrato, también ha sido propuesto estudiando la quimisorción de NO en  $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  {Hierl y col., (1992)}. La presencia de la fase soportada de óxido de cobre, el oxígeno en la fase gaseosa y la concentración de especies superficiales reactivas de oxígeno y, o el grado de hidroxilación de la superficie, favorecen la formación de especies adsorbidas de NO. No obstante, en presencia de cobre en el sistema, las especies  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ) formadas son más lábiles, desorbiendo a menores temperaturas.

Se ha observado mediante experiencias de RTP que el metano en la fase gaseosa puede reaccionar principalmente con las especies  $\text{NO}_3^-$ , presentes en el catalizador. Sin embargo, la interacción de metano con  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  es

débil, no detectándose restos hidrocarbonados en la superficie tras purgar el hidrocarburo a temperatura ambiente. En coadsorciones de este hidrocarburo con NO y NO/O<sub>2</sub>, no se observan modificaciones apreciables en los procesos de adsorción que dan lugar a especies de tipo  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ), por lo que el metano no compite ni modifica los centros de adsorción del NO, sin embargo se observa un efecto promotor de la adsorción de NO a 25°C y en ausencia de cobre, de origen poco claro (el propano muestra un efecto similar en estas condiciones)\*.

La interacción de propano con  $\text{ZrO}_2$  es igualmente muy débil, apreciándose bandas de absorción de muy baja intensidad asignables a especies carboxilato. Sin embargo, en el sistema con cobre ( $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ ), la formación de *especies carboxilato* está favorecida, lo que indica la implicación de la fase de cobre en los procesos de adsorción reactiva de este hidrocarburo.

Las especies carboxilato evolucionan a especies más reducidas de *coque* por tratamiento térmico (temperatura en torno a 350°C), o mediante la adsorción de propano en condiciones menos oxidantes (en superficies tratadas previamente con Ar a 500°C). Estos depósitos superficiales de coque reaccionan con NO a temperaturas superiores a 350°C, detectándose además la presencia de especies de tipo -CN en el depósito. Ello puede implicar que estas especies carbonosas sean uno de los intermedios de reacción, al menos en los hidrocarburos C<sub>3</sub>, que son más propicios para su formación.

Aunque estos *depósitos carbonosos* (llamados genéricamente *coque*), estrictamente hablando estarían constituidos por carbono, en realidad son una mezcla muy compleja de sustancias orgánicas (sistemas poliaromáticos<sup>{Guisnet y Magnoux, (1989); Bhatia y col., (1989)}</sup>, grafiticos<sup>{Eisenbach y Gallei, (1979)}</sup>, etc.), formados por polimerización de fragmentos oligoméricos consistentes en hidrocarburos con una relación H/C inferior a 0,5<sup>{Becker y Förster, (1997)}</sup>. Existen excelentes revisiones en la bibliografía sobre los modos de formación del coque, sobre todo en materiales zeolíticos<sup>{Bhatia y col., (1989); Karge, (1991)}</sup>. La espectroscopia de absorción infrarroja es útil para detectar la formación de éstos depósitos<sup>{Alfani, (1982)}</sup>. Las vibraciones correspondientes a enlaces C-C que serían las mayoritarias en estos compuestos, no tienen utilidad analítica debido a que la banda de absorción correspondiente aparece en la región *dactiloscópica* del espectro (aproximadamente 1.200 a 700 cm<sup>-1</sup>), donde además existe una fuerte absorción de la red de  $\text{ZrO}_2$  ( $\bar{\nu} \leq \approx 1.000 \text{ cm}^{-1}$ ). Dependiendo de la composición del coque pueden existir bandas de absorción en un amplio intervalo que puede abarcar toda la región del *infrarrojo medio* (4.000 a 400 cm<sup>-1</sup>). En nuestro caso la práctica ausencia de bandas correspondientes a grupos -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>, -CH, etc. (2.925-2.850 cm<sup>-1</sup>)<sup>{Pretsch y col., (1993)}</sup>, indican que la relación H/C de nuestro coque debe ser muy baja. En las condiciones experimentales en que se favorece la formación de éstos depósitos se ha determinado su presencia por la llamada *banda de coque* a  $\approx 1.590\text{-}1.570 \text{ cm}^{-1}$  que es causada por la vibración de enlaces C=C en anillos aromáticos<sup>{Eisenbach y Galley, (1979); Blackmond y Goodwin, (1982)}</sup>, y por la banda a  $\approx 1.370 \text{ cm}^{-1}$  pertenecientes a vibraciones de enlaces C-O de estructuras fenólicas, etéricas y, o lactónicas<sup>{Eisenbach y Galley, (1979); Blackmond y Goodwin, (1982)}</sup>. A la vista de estos resultados hay que tener presente que puede haber circunstancias en las que se formen depósitos carbonosos pero no sea posible detectarlos, ya que

\* No hay que olvidar que los procesos de adsorción en el óxido de circonio están muy influenciados por diversos factores, como la estructura de la muestra, morfología, grado de hidroxilación superficial, y otros factores más difíciles de controlar como son la presencia de oxígeno en pequeñas cantidades, el cual puede proceder de la propia desproporción del NO durante el proceso de adsorción<sup>{Pozdnjakov y Filimonov, (1973); Miyata y col., (1995); Indovina y col., (1991); Delahay y col., (1997); Hadjiivanov y col., (2002)}</sup>.

las bandas que hemos utilizado para identificarlos pueden estar ocultas por intensas bandas de absorción procedentes de las especies  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ) adsorbidas.

La coadsorción conjunta de  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  origina sobre el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  la aparición de especies adsorbidas de coque y  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ).

Se tienen indicios de que mezclas  $\text{NO}/\text{CH}_4$  pueden reducir las especies  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  por lo que desaparece la señal correspondiente al mononitrosilo de cobre (II). Sin embargo también podría deberse a un efecto de decoración de los centros de cobre divalente, o a una labilización de la especie  $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ . Además la adsorción de propano puede transcurrir igualmente a través de su oxidación por las especies  $\text{Cu}^{2+}$ , formando  $\text{Cu}^+$ , que no adsorbe NO, de ahí que no se observe la formación del mononitrosilo de cobre (II) en dichas condiciones. No obstante, el estudio de esta posible reducción de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  por los hidrocarburos, se abordará con otras técnicas como la *espectroscopia de fotoelectrones de rayos X* (XPS), y *espectroscopia de absorción de rayos X* (XAS), en el capítulo siguiente.

Todas las especies adsorbidas detectadas, podrían en principio participar en los mecanismos de eliminación de  $\text{NO}_x$  estudiados en el Capítulo IV, observándose de hecho cierta correlación entre la estabilidad térmica de las mismas y la temperatura de actividad catalítica.

Aunque las especies de mononitrosilo de cobre (II), ( $\approx 1.880 \text{ cm}^{-1}$ ), no parecen desempeñar un papel principal en los procesos de eliminación de NO estudiados, se observa una variación en la posición de su banda de absorción de aproximadamente  $33 \text{ cm}^{-1}$ , muy superior a la resolución con la que se han obtenido los espectros ( $4 \text{ cm}^{-1}$ ). Este fenómeno podría explicarse suponiendo que aparecen otras especies distintas del  $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ , con una banda de absorción muy próxima a éste\*. Como se indicó en la introducción de este capítulo, el  $\text{Cu}^{2+}$  no forma dinitrosilos  $\text{Cu}^{2+}(\text{NO})_2$  {Hadjiiivanov, (2000)}, y la supuesta formación de especies derivadas del cobre (I) como  $\text{Cu}^+\text{-NO}$  y  $\text{Cu}^+(\text{NO})_2$ , aparecerían a menor número de onda, y además estas especies suelen ser bastante inestables y difíciles de detectar por espectroscopia de absorción infrarroja (véase Pág. 175). Por tanto, parece más probable que este fenómeno se deba a la modificación de la fortaleza del enlace N-O, lo que puede ocurrir tanto por interacciones intermoleculares débiles con el átomo de oxígeno por parte de grupos *ácidos duros* cercanos (deficientes en electrones y de baja polarizabilidad), o por modificaciones en la densidad electrónica del cobre, lo que podría influir sobre un posible enlace de retrodonación- $\pi$  del complejo  $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ , o sobre una posible transferencia del electrón  $\pi_{2p}^*$  del NO a un orbital  $d$  del cobre (II) {Fu y col., (1991)}. La conjunción de todos estos efectos de difícil cuantificación, pueden determinar varios grados de estabilización o desestabilización del enlace N-O, lo que

\* Si se inspecciona detenidamente el diagrama de correlación de la Figura V-5, puede observarse que en el intervalo donde aparecen los mononitrosilos, las especies  $\text{N}_2\text{O}_3$  adsorbidas presentan una banda, junto con otras dos en torno a  $1.600$  y  $1.300 \text{ cm}^{-1}$ , posiciones donde desafortunadamente existe una intensa absorción por parte de las especies  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ), presentes en la superficie. El trióxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ), podría formarse tanto por reacción de especies  $\text{NO}^+$  preadsorbidas con agua (véase Pág. 176), o por la copulación de NO y  $\text{NO}_2$  {Greenwood y Earnshaw, (1998)}. No obstante hay que recordar que esta substancia en estado gaseoso sólo es estable a bajas temperaturas, y a temperaturas ordinarias se descompone en NO y  $\text{NO}_2$ , a pesar de lo cual ha sido detectado en sistemas zeolíticos {Hadjiiivanov, (2000) y referencias internas}. En el Capítulo VII (véase ecuación VII-1), se discute la posible participación de este óxido  $\text{N}_2\text{O}_3$ , como intermedio en los procesos de dismutación de NO observados en condiciones de *descomposición catalítica*.

daría lugar a la variabilidad en la posición de la banda de absorción de este enlace.

Como causas que modifiquen las propiedades electrónicas del cobre pueden mencionarse: pequeños cambios en la dispersión del mismo, fenómeno que ha sido observado en otros metales soportados<sup>{Galvagno y Paravano, (1978)}</sup>, o la presencia en las cercanías del cobre de especies ricas o deficientes en electrones.

Esta interpretación podría explicar la posición de esta banda en algunas de las experiencias presentadas, como por ejemplo las realizadas con las mezclas de adsorción  $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{Ar}$  (Figura V-47 y Figura V-48), y  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ar}$  a  $500^\circ\text{C}$  (Figura V-55), donde la banda  $\nu_{(\text{NO})}$  aparece en todos los casos con un número de onda inferior a  $1.875\text{ cm}^{-1}$ , lo que estaría de acuerdo con la formación de restos hidrocarbonosos con electrones  $\pi$ , que incrementando la densidad electrónica del cobre, inducirían un enlace de retrodonación- $\pi$  en el complejo  $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ , debilitando por tanto el enlace N-O. En el caso de las mezclas de adsorción  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}$  (Figura V-50 y Figura V-51), y  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ar}$  a  $25^\circ\text{C}$  (Figura V-53), la presencia de oxígeno o la baja temperatura de adsorción, impedirían o desfavorecerían la formación de especies hidrocarbonadas, o la interacción propiamente dicha, con lo que la banda aparece a número de onda  $\geq 1.880\text{ cm}^{-1}$ . Una consecuencia importante de esto es que el debilitamiento del enlace N-O podría propiciar su reactividad en lugar de su desorción, por lo cual la presencia de donadores capaces de ceder electrones tanto al cobre, como directamente a un orbital antienlazante del NO<sup>{Boccuzzi y col., (1994); Boccuzzi y col., (1993)}</sup>, podrían desempeñar un papel promotor, aumentando la implicación de éstas especies en los procesos de eliminación de  $\text{NO}_x$  estudiados.

Finalmente, una observación más detallada de la forma de esta banda, revela que en muchos casos se presenta ancha y mal definida (Figura V-50), e incluso desdoblada (Figura V-47), indicando que puede deberse a la envolvente de varias bandas de absorción pertenecientes a complejos  $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$  con diferente fortaleza del enlace N-O como consecuencia de un entorno ligeramente diferente alrededor de cada complejo.

Por tanto la actuación de los factores mencionados, que en algunos casos pueden tener efectos contrarios, impide la predicción del desplazamiento que sufrirá la banda de absorción, dando origen a la posición un tanto errática de la misma.

Las conclusiones de este capítulo pueden resumirse en:

- 1<sup>a</sup>. La interacción de NO con la superficie del  $\text{ZrO}_2$  origina principalmente la formación de especies *nitrito* y *nitrato*, enlazadas en diferentes configuraciones (monodentado, bidentado, puente, quelato, etc.), desorbiendo las primeras por efecto de la temperatura, en forma de NO y las segundas en forma de NO y oxígeno.
- 2<sup>a</sup>. La formación de estas especies adsorbidas se ve muy influenciada por los siguientes parámetros experimentales: estado de oxidación y presencia de especies oxígeno reactivas en la superficie, estado de hidroxilación, presencia de oxígeno en la fase gaseosa y presencia de una fase soportada de cobre ( $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ )



- 3<sup>a</sup>. Todas las condiciones que favorecen la existencia de especies oxígeno reactivas y la hidroxilación de la superficie, favorecen la adsorción de NO, como son, la presencia de oxígeno en la fase gaseosa, la presencia de cobre soportado, tratamientos de oxidación previos a la adsorción, y adsorciones a baja temperatura.
- 4<sup>a</sup>. Aunque la presencia de cobre favorece la adsorción de NO, las especies  $\text{NO}_x^-$  adsorbidas formadas, son más lábiles que sobre la superficie del  $\text{ZrO}_2$  desorbiéndose a menor temperatura.
- 5<sup>a</sup>. La interacción de metano y propano con la superficie del  $\text{ZrO}_2$  es débil, formándose en el caso del propano, débiles señales IR correspondientes a especies *carboxilato* adsorbidas. La coadsorción de estos hidrocarburos con NO y  $\text{NO/O}_2$  no parece tener influencia sobre los procesos de formación de especies  $\text{NO}_x^-$  adsorbidas, excepto por un poco claro efecto promotor de la adsorción de NO a temperatura ambiente.
- 6<sup>a</sup>. La interacción de metano con la superficie del  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  es débil. En su coadsorción con NO y  $\text{NO/O}_2$ , este hidrocarburo no parece interferir en los mecanismos de formación de las especies  $\text{NO}_x^-$  adsorbidas, aunque si dificulta la formación de especies  $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ , ya sea por reducción de los centros  $\text{Cu}^{2+}$  o por la decoración de los mismos con depósitos carbonosos.
- 7<sup>a</sup>. El metano en fase gaseosa interacciona con las especies  $\text{NO}_x^-$  adsorbidas, sobre todo con las especies nitrato, sufriendo también la oxidación en la superficie del  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  a altas temperaturas.
- 8<sup>a</sup>. La interacción de propano con la superficie del  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  origina la formación de especies *carboxilato* adsorbidas en condiciones fuertemente oxidantes, o depósitos carbonosos tipo *coque* en condiciones menos oxidantes. Las especies carboxilato sobre la superficie del sistema, se transforman en especies tipo coque por efecto térmico a temperaturas iguales o superiores a  $350^\circ\text{C}$ .
- 9<sup>a</sup>. En la coadsorción de propano con NO sobre  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , se impide la formación de especies  $\text{NO}_x^-_{\text{ads}}$ , originando únicamente especies carboxilato. En su coadsorción con NO y  $\text{O}_2$  se observan mezclas de  $\text{NO}_x^-$  adsorbido y coque, desapareciendo por calentamiento térmico las especies  $\text{NO}_x^-$  a temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$  como consecuencia de reacciones superficiales con las especies carbonosas. De nuevo el mononitrosilo de cobre (II) se ve desfavorecido ya sea por reducción de los centros  $\text{Cu}^{2+}$  o por decoración de los mismos.
- 10<sup>a</sup>. La interacción de coque adsorbido en  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , con NO gaseoso a temperaturas superiores a  $350^\circ\text{C}$  produce la eliminación del coque por oxidación, no apareciendo bandas de  $\text{NO}_x^-$  pero si de mononitrosilo de cobre (II), como consecuencia de la oxidación de los centros de cobre por el NO y, o por la eliminación de los depósitos carbonosos que impiden la interacción del cobre con la fase gaseosa. También se detectan especies de tipo -CN que podrían ser subproductos de la oxidación del



coque por el NO, o intermedios de reacción provenientes de la reacción de los depósitos de coque con las especies adsorbidas derivadas del  $NO_x$ , a través de un mecanismo de tipo *Langmuir-Hinshelwood*.

- 11<sup>a</sup>. La presencia de depósitos carbonosos insaturados en las cercanías de las especies mononitrosilo de cobre (II), podría dar lugar al debilitamiento del enlace N-O en estas especies, propiciando su reactividad.





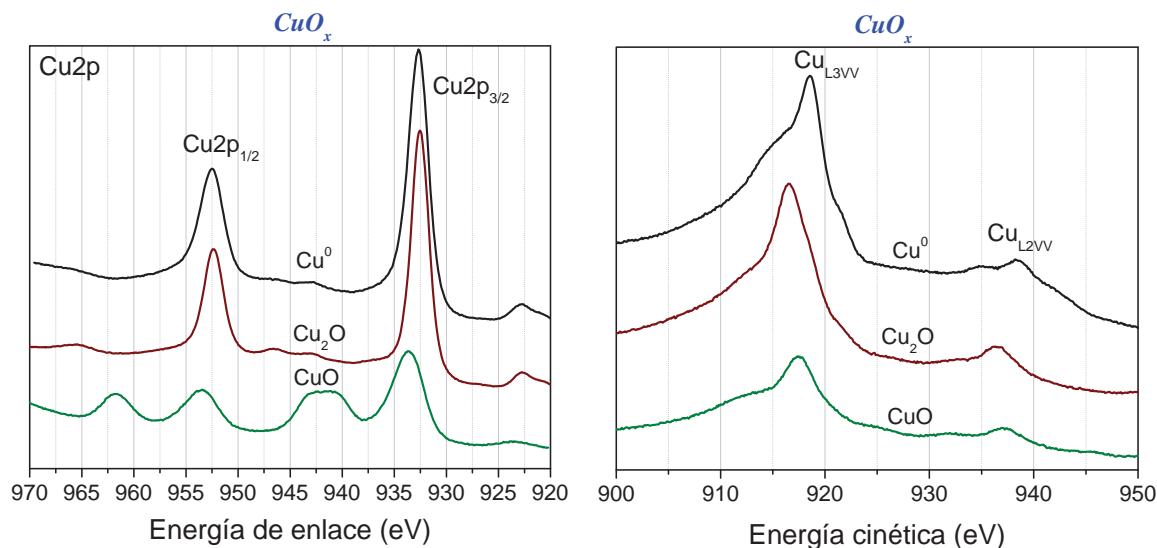
## Capítulo VI. Estudio por XPS y XAS del estado físicoquímico del cobre en catalizadores $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ en condiciones de reacción.

### VI.1. Introducción.

El presente capítulo se centra en la caracterización físicoquímica del cobre en los sistemas  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , durante los procesos de eliminación catalítica de NO estudiados en los capítulos precedentes. Para abordar esta cuestión se ha estudiado el estado de oxidación de la fase metálica  $\text{CuO}_x$  en condiciones experimentales lo más parecidas posible, dentro de las limitaciones impuestas por las técnicas analíticas utilizadas, a las condiciones de reacción reales. Con tal fin se han empleado una serie de modelos del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en forma de lámina, donde el estado de oxidación del cobre se encuentra perfectamente definido. Dichos sistemas laminares se han caracterizado mediante *espectroscopia de fotoelectrones, (XPS)*. Tras esta etapa, se ha trabajado con los sistemas en polvo  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  utilizados en los ensayos catalíticos, sometiéndolos a condiciones similares a las empleadas en reactividad y estudiándolos por medio de la espectroscopia de fotoelectrones. Este estudio se ha complementado mediante la *espectroscopia de absorción de rayos X, (XAS)*, lo que ha permitido conocer con gran precisión el estado de oxidación del cobre tras los distintos tratamientos térmicos. Igualmente se ha estudiado el sistema modelo de cobre depositado sobre grafito laminar ( $\text{Cu}/\text{grafito}$ ), con el fin de conocer la posible influencia de los depósitos carbonosos formados en la superficie de los materiales catalíticos, en la actividad de estos sistemas.

Generalmente, la identificación de los diferentes estados de oxidación del cobre en muestras másicas ( $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , y  $\text{CuO}$ ), se realiza fácilmente mediante espectroscopia de fotoelectrones. Esta identificación se consigue gracias a las diferencias existentes en la forma espectral y en las posiciones de energía de la señal de fotoelectrones primarios  $\text{Cu}2p_{3/2}$  y del pico Auger  $\text{Cu}L_{3VV}$  que presentan los distintos estados de oxidación  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$  {Fleisch y Mains, (1982)}.

Concretamente, y como se ilustra en la Figura VI-1, el cobre metálico se caracteriza por un pico  $\text{Cu}2p_{3/2}$  sencillo, relativamente simétrico y estrecho, centrado a una energía de enlace de 932,7 eV, y un pico  $\text{Cu}_{L3VV}$  complejo, cuyo máximo se sitúa a 918,6 eV de energía cinética, lo que arroja un valor del *parámetro Auger*<sup>†</sup> de 1.851,3 eV. Por su parte, el  $\text{CuO}$  se caracteriza por presentar una señal de fotoelectrones  $\text{Cu}2p_{3/2}$  situada a 933,6 eV, mucho más ancha y desdoblada, con un pico satélite muy intenso, separado 8,4 eV del pico principal. El *parámetro Auger* que se obtiene para este estado de oxidación es de 1.851,6 eV.



**Figura VI-1.- Espectros XPS correspondientes a las regiones  $\text{Cu}2p$  (izquierda) y  $\text{Cu}_{L3VV}$  (derecha) de muestras másicas de cobre metálico y de los óxidos cúprico y cuproso.**

Por último, la caracterización del  $\text{Cu}_2\text{O}$  resulta algo más complicada, pues este compuesto presenta una señal de fotoelectrones primarios  $\text{Cu}2p_{3/2}$  prácticamente idéntica a la del cobre metálico: es sencilla, estrecha, simétrica y está situada a 932,5 eV. Afortunadamente, la señal Auger  $\text{Cu}_{L3VV}$  se sitúa en este caso con su máximo a 916,7 eV, más de 1,5 eV por debajo del valor del  $\text{Cu}^0$ , diferencia que se refleja en el *parámetro Auger*, ahora de 1.849,2 eV.

Pese a lo dicho anteriormente, la caracterización por XPS del estado de oxidación de compuestos de metales de transición soportados, como son las fases dispersas en sustratos sólidos, nanopartículas, catalizadores o películas muy delgadas, no es tan sencilla y puede incluso ser ambigua. Estos problemas de identificación son debidos a la influencia que ejercen el estado de agregación (el tamaño de las partículas en las nanofases, el grado de dispersión de la fase activa en los sistemas catalíticos o el grosor en las películas delgadas) y la interacción de las partículas de adsorbato con el soporte, sobre la posición de energía y la forma de la fotoemisión (estructura de satélites, anchura de las señales, etc.) {Mason, (1983); Egelhoff, (1984); González-Elise y col., (1990)} y señales Auger {Jirka, (1990); Moretti y Porta, (1993)}, produciéndose estas modificaciones a consecuencia de cambios en la estructura electrónica de los pequeños agregados respecto a las formas másicas. Por todo ello, es ya un tema clásico de *Física de Superficies*, el es-

<sup>†</sup> El *parámetro Auger* modificado  $\alpha'$ , se define como  $E.C.(jkl) + E.E.(i)$ , donde  $E.C.(jkl)$  es la energía cinética de la transición Auger  $jkl$  y  $E.E.(i)$  es la energía de enlace del fotoelectrón emitido por el nivel atómico  $i$ . Este *parámetro* es independiente de los posibles efectos de carga de la muestra, y fue definido por Wagner {Wagner, (1975)}.

tudio de las características espectrales de partículas metálicas de tamaño nanométrico, como por ejemplo en Pt, Rh, Ni, Cu, etc., soportadas en sustratos masivos como pueden ser otros metales, óxidos, carbón, etc. {Mason, (1983); Egelhoff, (1984); González-Elise y col., (1990); Jirka, (1990); Moretti y Porta, (1993)}, debido a su notable interés en la caracterización mediante XPS de estas partículas metálicas en distintos campos tecnológicos como son la cerámica de materiales compuestos, catálisis heterogénea, la electrónica de estado sólido, etc.

Para el caso particular del elemento que aquí nos ocupa, se ha demostrado que para pequeñas partículas de cobre metálico, incluso cuando se soportan en un sustrato relativamente inerte como el grafito, la energía de enlace del Cu2p aumenta aproximadamente en 0,5 eV, mientras que la energía cinética de la señal Auger Cu<sub>L3VV</sub> disminuye ~2,3 eV {Jirka, (1990)}. Como resultado, el parámetro Auger disminuye 1,8 eV para pequeños tamaños de partícula, acercándose al valor que presenta el Cu<sub>2</sub>O másico {Fleisch y Mains, (1982)}, por lo que la obtención de un valor de parámetro Auger singularmente bajo en muestras dispersas de cobre no permite garantizar *a priori* la presencia de especies de cobre monopositivo. Más complicada aún es la situación cuando el cobre se halla en contacto con soportes óxido, que obviamente no pueden ser considerados químicamente inertes. En este sentido, se han llevado a cabo estudios de deposición de cobre metálico en condiciones de ultra alto vacío sobre sustratos óxidos bien definidos y con superficies limpias, (en algunos casos se han utilizado monocristales), como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> {Guo y Moller, (1991); Wu y col., (1996); Kelber y col., (2000); Vijayakrishnan y Rao, (1991); Gota y col., (1995)}, MgO {Alstrup y Moller, (1988); Conard y col., (1992)}, ZnO {Moller y Nerlov, (1994)}, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> {Di Castro y col., (1979)}, o ZrO<sub>2</sub> {Sotiropoulou y Ladas, (2000)}. Estos trabajos se han orientado hacia el estudio de la estructura y propiedades electrónicas de estas interfases, la elucidación del modo de crecimiento del adsorbato, la determinación de la estructura electrónica de agregados metálicos y el estado de oxidación del cobre (Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>+</sup>, o Cu<sup>2+</sup>), en cubrimientos por debajo de la monocapa, y previamente a cualquier exposición de la interfase a gases reactivos, como pueden ser CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub>O, etc. Para conseguir estos objetivos, en la bibliografía anteriormente mencionada se han empleado diversas técnicas de análisis superficial como son las *espectroscopias de fotoemisión* (XPS, UPS, AES, y RPES), *absorción de rayos X* (EXAFS, XANES), *espectroscopias de electrones* (RHEELS y EELS), o *dispersión de iones* (LEIS).

En cuanto al estado de oxidación del cobre en películas muy delgadas, y para cantidades o cubrimientos de cobre que se encuentran por debajo de una monocapa, la mayoría de los autores han propuesto la formación de Cu<sup>+</sup> por reacción de los átomos de cobre metálico con los iones óxido e hidróxido presentes en la superficie del soporte, durante las etapas iniciales del proceso de deposición de cobre metálico. Cuando se han utilizado técnicas de fotoemisión, la formación de las especies Cu<sup>+</sup> se ha deducido a partir de la forma de la línea Cu2p, y los bajos valores obtenidos para el parámetro Auger. No obstante, por lo dicho anteriormente, queda claro que esta interpretación puede ser errónea por al menos dos razones. La primera, porque incluso con la certeza de estar examinando partículas de cobre metálico (caso de usar grafito como soporte {Jirka, (1990)}), se han medido valores del parámetro Auger cercanos a los del Cu<sub>2</sub>O masivo. En segundo lugar, nadie ha determinado hasta el momento las características espectrales propias de pequeños agregados dispersos (de tamaño medio inferior a unos pocos nanómetros), de Cu<sub>2</sub>O o CuO (pudiera darse el caso, por ejemplo, de que los satélites del Cu2p presentes en el CuO masivo

desaparecieran cuando este material se hallase finamente dividido, o que surgieran satélites nuevos en agregados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  no presentes en dicho material másico).

En este contexto, en los últimos años se ha presentado la preparación y caracterización electrónica de películas muy delgadas de  $\text{TiO}_2$  {Lassaletta y col., (1995); Mejías y col., (1996); Jiménez y col., (1997); Espinós, Lassaletta y otros, (1998)},  $\text{SnO}$  y  $\text{SnO}_2$  {Jiménez, Fernández y otros, (1996); Jiménez, Mejías y otros, (1996)},  $\text{CoO}$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  {Jiménez y col., (1998)},  $\text{SiO}_2$  {Espinós, Stabel y otros, (1998); Barranco, Yubero, Mejías y otros, (2001)},  $\text{Al}_2\text{O}_3$  {Reiche y col., (2000)}, y  $\text{MgO}$  {Holgado y col., (2001)}, soportado en metales policristalinos, óxidos, nitruros o grafito, principalmente por XPS, XAES, y fotoemisión resonante. Los resultados más relevantes de estos estudios son de nuevo la existencia de grandes desplazamientos de varios electrón-Voltios, en comparación con los compuestos másicos, en la energía de enlace y en el parámetro Auger de los cationes metálicos de los adsorbatos a medida que el tamaño de partícula de los mismos decrece. Además, para un adsorbato dado, se ha encontrado que las diferencias en los valores de energía también dependen de la naturaleza química del soporte y del modo de crecimiento (monocapa a monocapa [modelo *Frank van der Merwe*] {Werckmann y col., (1981)}, o por formación de partículas en tres dimensiones [modelo *Volmer Weber*] {Argille y Rhead, (1989)}). Estos cambios electrónicos se han explicado por efectos de apantallamiento en los estados inicial y final del proceso de fotoemisión, que serían función del tamaño de los agregados del óxido y de la naturaleza y magnitud de su interacción con los átomos del soporte.

La caracterización del estado químico de un elemento en diferentes compuestos, mediante XPS, se realiza frecuentemente comparando el valor de energía de enlace y  $\alpha'$  en lo que se denomina un *diagrama de estado químico* o *de Wagner* {Wagner, (1979)}. Un diagrama de este tipo, no es más que una representación de la energía cinética del pico Auger del elemento estudiado, frente a la energía de enlace del pico principal de fotoelectrones de dicho elemento, más una tercera coordenada diagonal para el valor del parámetro Auger. En general, cuando se trata de materiales másicos, cada compuesto ocupa una posición única en el plano, mientras que los distintos compuestos químicos del elemento en cuestión que tienen un mismo estado de oxidación, tienden a alinearse a lo largo de las rectas diagonales del diagrama, de idéntico valor de parámetro Auger. Es por ello, que el valor del parámetro Auger se ha empleado durante mucho tiempo como magnitud característica del estado de oxidación. Sin embargo, para el caso de materiales altamente dispersos y soportados en otros óxidos,  $\text{TiO}_2$  {Mejías y col., (1996); Jiménez y col., (1997)},  $\text{SnO}_2$  {Jiménez, Fernández y otros, (1996); Jiménez, Mejías y otros, (1996); Jiménez, Espinós y otros, (1996)},  $\text{Al}_2\text{O}_3$  {Reiche y col., (2000)},  $\text{CuO}_x$  {Espinós y col., (2002)}, se comprueba que la posición en el diagrama, tanto en lo que concierne a la energía de enlace (abscisa), como al parámetro Auger (coordenada diagonal), depende del grado de dispersión y de la naturaleza fisicoquímica del substrato.

Para estos sistemas dispersos, y cuando se aborda el estudio de un grupo de muestras de distinta dispersión, se obtiene un conjunto de puntos, agrupados en torno a un segmento curvilíneo, o *curva de estado químico*, que puede cruzar varias líneas diagonales del diagrama, y cuyos extremos corresponden con las situaciones de dispersión atómica y agregación másica. La magnitud, orientación en el plano y sentido de este segmento curvilíneo podrá variar a su vez dependiendo de la naturaleza del substrato que dispersa y soporta a los agregados, y para su descripción se ha introducido recientemente el concepto de *vector químico* {Barranco, Yubero, Espinós y otros, (2001)}.



Entre las razones esgrimidas para explicar este comportamiento *inconstante* en los parámetros electrónicos de agregados finamente divididos, caben citarse el propio tamaño subnanométrico de los agregados y su forma, que afectarían al desarrollo de la estructura de bandas electrónicas, y a la presencia de interacciones electrónicas (químicas) y eléctricas con el sustrato que las soporta. El lector interesado puede obtener amplia información al respecto en las siguientes revisiones<sup>{Hayek y col., (1997); Campbell y col., (2001)}</sup> y artículos<sup>{Mejías y col., (1996); Jiménez, Fernández y otros, (1996); Jiménez, Mejías y otros, (1996)}</sup>.

Por todo lo anterior, en el presente capítulo se ha hecho necesario comenzar realizando un estudio básico tendente a conocer las características espectrales propias de agregados de Cu<sup>0</sup>, Cu<sub>2</sub>O y CuO soportados sobre ZrO<sub>2</sub>. Para ello se ha recurrido a la preparación y caracterización por *espectroscopia de fotoelectrones XPS*, de sistemas laminares modelo, constituidos por agregados de tamaños crecientes de Cu<sup>0</sup>, Cu<sub>2</sub>O, CuO depositados sobre láminas de ZrO<sub>2</sub> y Zr (*m*-CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>x</sub>). Los sistemas modelo analizados han sido tres, *m*-Cu/Zr como patrón de Cu<sup>0</sup>, *m*-Cu<sub>2</sub>O/ZrO<sub>2</sub> como patrón de Cu<sup>+</sup> y *m*-CuO/ZrO<sub>2</sub> como patrón de Cu<sup>2+</sup>. El estudio de los sistemas *m*-CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>x</sub> se ha abordado haciendo crecer depositándolas en condiciones de ultra alto vacío y por etapas de cubrimiento de una fracción de monocapa, estas tres fases de cobre sobre la superficie de una lámina policristalina de ZrO<sub>2</sub> o Zr, según el caso, hasta obtener películas de espesores suficientemente altos como para poder considerarlas, a efectos de las técnicas de fotoemisión, equivalentes a materiales másicos. La estequiometría de los adsorbatos se ha determinado a través de los experimentos mediante XPS, y ha sido controlada mediante tratamientos apropiados del cobre con oxígeno y plasma de oxígeno (una descripción detallada del método puede consultarse en la sección experimental, Capítulo II). Con estos sistemas modelo o patrones, se han obtenido las formas espectrales de las regiones Cu2p y CuL<sub>3VV</sub>, así como la variación de los parámetros electrónicos: *energía de enlace del pico de fotoelectrones Cu2p<sub>3/2</sub>*, *energía cinética del pico Auger CuL<sub>3VV</sub>* y *el parámetro Auger*, en función del estado de oxidación y de la cantidad depositada de cobre. Sea cual sea el modo de crecimiento del depósito (en tres dimensiones, capa a capa, etc.) y el grado de interacción con el soporte, al aumentar la cantidad depositada debe incrementarse el tamaño medio de sus partículas constituyentes, por lo que esta metodología permite obtener la evolución de los espectros de fotoemisión en función del estado de agregación de la fase activa, aunque no se determine este último.

En una segunda fase, y utilizando como herramienta identificadora los resultados de los sistemas modelo (*diagrama de estado químico*), se ha determinado el estado de oxidación del cobre en varias muestras en polvo de CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> sujetas a distintos tratamientos térmicos de reducción y oxidación, así como a mezclas de NO e hidrocarburos (CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). Este estudio ha proporcionado las herramientas suficientes para la caracterización final por XPS del estado químico del cobre en los sistemas catalíticos reales utilizados en la presente memoria.

Dado que la técnica XPS requiere condiciones de *ultra alto vacío* (UHV), para el registro de los espectros, la caracterización del estado del cobre se ha completado con datos obtenidos a presión atmosférica mediante *espectroscopia de absorción de rayos X* (XAS), que se presentan a continuación de los anteriores. Como ya se ha dicho en el Capítulo II, referente a las técnicas experimentales empleadas, a partir de la zona EXAFS del espectro de absor-

ción es posible obtener información cuantitativa del entorno del átomo absorbente, es decir, número y tipo de átomos, así como las distancias a las que se encuentran. Por otro lado la evaluación de la región XANES, proporciona información cualitativa del estado de oxidación del átomo absorbente, y ha sido anteriormente utilizada en la caracterización de las especies Cu soportadas en  $\text{ZrO}_2$  {Okamoto y col., (1997); Okamoto y col., (1998)}.

Las medidas de *absorción de rayos X* se han llevado a cabo sobre el material catalítico tratado con diferentes mezclas gaseosas  $\text{NO}/\text{C}_x\text{H}_y$  (siendo  $\text{C}_x\text{H}_y$ :  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  y  $\text{C}_3\text{H}_6$ ), a distintas temperaturas y a presión atmosférica, y en condiciones muy similares a las empleadas en los ensayos de actividad catalítica. Incluso, se ha podido utilizar mezclas reactivas con un elevado contenido en oxígeno  $\text{NO}/\text{C}_x\text{H}_y/\text{O}_2$  (condiciones SCR), difíciles de lograr en los estudios por XPS. En todos los casos, se ha medido el borde de absorción K del cobre en el intervalo de energía de fotón 8.800 a 10.000 eV, a 25°C. El tratamiento matemático de los espectros obtenidos ha sido descrito anteriormente en el Capítulo II. Además del análisis típico realizado a las regiones XANES y EXAFS, se ha cuantificado la proporción de especies de cobre ( $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ), aplicando el procedimiento de *Análisis de Factores* a los espectros XANES (Capítulo II).

## VI.2. Determinación de las características espectrales de fotoemisión de partículas de Cu, $\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{CuO}$ soportadas en $\text{ZrO}_2$ , en función de su estado de agregación.

### VI.2.1. Sistema laminar Cu/Zr.

En el presente apartado se aborda la determinación de las características de los espectros de fotoemisión del cobre en partículas metálicas finamente divididas, en función del tamaño medio de las mismas. Como sustrato soporte de dichas partículas se ha escogido una lámina policristalina de circonio, limpia de óxidos en su superficie. Sobre ella, se han depositado cantidades crecientes de cobre metálico, procedente de una fuente de evaporación térmica de este metal, en condiciones de ultra alto vacío, y manteniendo el sustrato a temperatura ambiente. La elección de circonio metálico como sustrato ha estado determinada por varias razones, entre las cuales la más importante es su proximidad con el sustrato de  $\text{ZrO}_2$  utilizado en los catalizadores del presente estudio. Además, este material es adecuado por no presentar señales de fotoemisión en las regiones de interés del cobre, (básicamente entre 920 y 970 eV de energía de enlace (E.E.) para el  $\text{Cu}2p$ , y entre 900 y 950 eV de energía cinética (E.C.) para el  $\text{Cu}_{L_{3VV}}$ ); por su elevada reactividad química frente al oxígeno, que ayuda a prevenir la oxidación del cobre por posibles trazas de oxígeno presentes en la cámara de análisis ( $P < 10^{-10}$  mbar) y finalmente, por ser un conductor eléctrico que evita que se produzcan acumulaciones de carga eléctrica durante la medida por XPS, que podrían distorsionar las señales de fotoemisión del cobre.

Como fruto de este estudio, en la Figura VI-2 y Figura VI-3 se recoge una selección de espectros de las regiones  $\text{Cu}2p$  y  $\text{Cu}_{L_{3VV}}$  respectivamente, correspondientes a contenidos crecientes de cobre depositado sobre circonio, representativos de partículas de cobre de tamaños crecientes, que van desde átomos aislados de este elemento hasta partículas de varias decenas de nanómetros de diámetro medio. El grado de cubrimiento viene expresado por la re-

lación de intensidades de las señales de fotoelectrones Cu2p y Zr3d, determinadas mediante XPS.

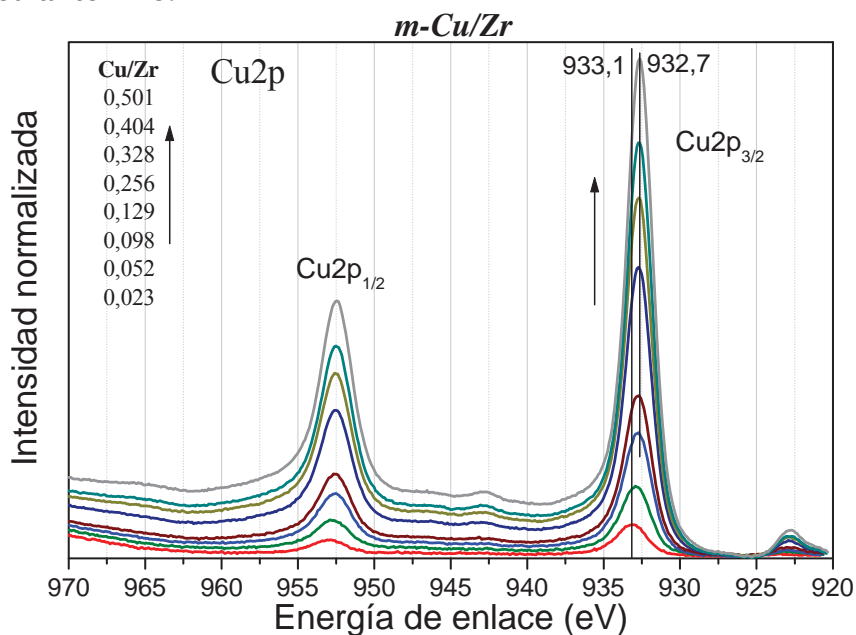


Figura VI-2.- Evolución de la señal Cu2p en función del crecimiento de una capa de Cu<sup>0</sup> sobre Zr. En aras de la claridad, se han representado únicamente un grupo escogido de cubrimientos.

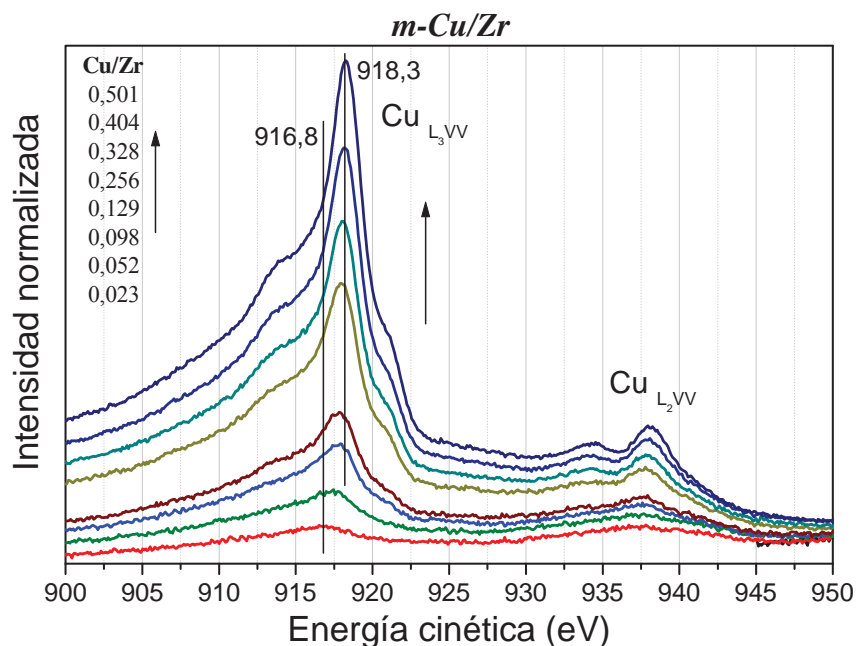


Figura VI-3.- Evolución de la señal CuL<sub>3VV</sub> en función del crecimiento de una capa de Cu<sup>0</sup> depositada sobre una lámina de Zr, a temperatura ambiente.

Como se observa en estas dos figuras, aunque en términos generales, las formas espectrales tanto del Cu2p como de CuL<sub>3VV</sub> son las propias del cobre en estado metálico (comparar con la Figura VI-1), una observación más detallada pone de manifiesto como a medida que la capa de cobre va creciendo, (lo cual se muestra por el aumento de la relación de intensidades Cu/Zr), se aprecia una variación monótona en las posiciones de los picos de fotoelectrones Cu2p y

de la señal Auger  $\text{Cu}_{\text{L}_{3\text{VV}}}$ . Así, la posición del pico principal de fotoelectrones  $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ , inicialmente centrada en 933,1 eV (Figura VI-2), se desplaza a valores de energía de enlace más bajos, hasta alcanzar 932,7 eV para la relación de intensidades  $\text{Cu}/\text{Zr}=0,55$ . Esta posición ya no se modifica con adiciones posteriores de material, y coincide con el valor observado para el cobre másico<sup>{Fleisch y Mains, (1982)}</sup>.

Un análisis del espectro Auger revela un comportamiento similar; el pico más estrecho situado inicialmente alrededor de 916,8 eV de energía cinética, se desplaza a mayores valores de energía en función de la cantidad de cobre depositada, hasta alcanzar el valor 918,6 eV para relaciones  $\text{Cu}/\text{Zr} \geq 0,55$ . También conviene destacar que no se observan cambios en la forma ni en la anchura de las señales de  $\text{Cu}2\text{p}$  ni en las de  $\text{Cu}_{\text{L}_{3\text{VV}}}$ , lo cual sugiere que el estado de oxidación del cobre permanece inalterado. Con el fin de observar con mayor claridad estos cambios, en la Figura VI-4 se presentan la evolución en la posición de estos picos frente a la cantidad de cobre depositado, expresada por la relación de intensidades  $\text{Cu}/\text{Zr}$ . Todos los puntos representan situaciones de cubrimiento experimentales.

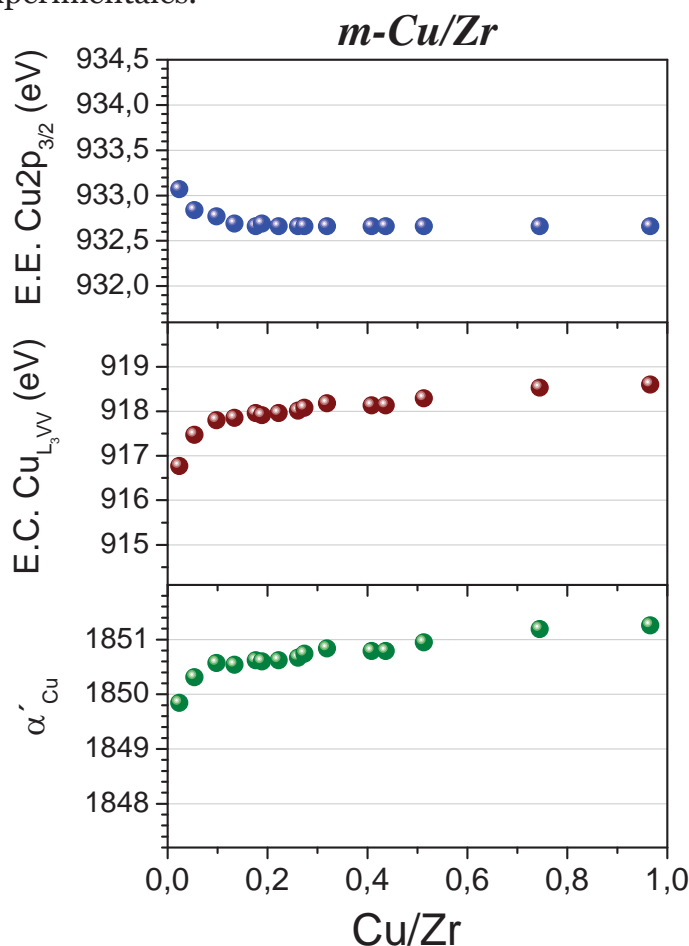


Figura VI-4.- Evolución de los valores de energía cinética del pico de fotoelectrones  $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ , de energía cinética del pico Auger  $\text{Cu}_{\text{L}_{3\text{VV}}}$  y de  $\alpha'$  para el cobre en función del crecimiento de éste elemento depositado sobre Zr, expresado por la razón  $\text{Cu}/\text{Zr}$  determinada por XPS. Algunos de los puntos corresponden a espectros mostrados en las Figura VI-2 y Figura VI-3.

Queda claro por esta última figura que la energía de enlace del pico  $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$  disminuye, mientras que la energía cinética de  $\text{Cu}_{\text{L}_{3\text{VV}}}$  aumenta en función de la cantidad de cobre depositada (tamaño de los agregados de  $\text{Cu}^0$ ). Por

lo demás, el parámetro Auger, que resulta de la adición de estas dos cantidades, queda dominado por la evolución de la posición de la señal Auger, de modo que su evolución es ascendente aunque de menor magnitud. Conviene señalar que, la mayor parte de los cambios observados en estos parámetros tiene lugar cuando la relación de intensidades Cu/Zr tiene un valor inferior a 0,15; que en una estimación aproximada<sup>{Schaffner y col., (1998)}</sup>, se correspondería con una monocapa continua de material, supuesto que éste se deposite *mojando* por completo al sustrato en un modelo de crecimiento monocapa a monocapa. Por encima de 0,15 para la relación Cu/Zr, los parámetros permanecen prácticamente constantes. De hecho, los valores de energía obtenidos al final de la deposición coinciden con los referidos en la bibliografía para el cobre metálico másico<sup>{American Society for Testing and Materials, (1991)}</sup>, mientras que las diferencias en energía entre la situación de máxima dispersión (mínimo cubrimiento) y másico, tanto para la posición de los picos Cu2p<sub>3/2</sub> y CuL<sub>3VV</sub> como para el parámetro Auger, quedan dentro del margen experimental previamente observado para el sistema Cu/grafito<sup>{Jirka, (1990)}</sup>.

### VI.2.2. Sistemas laminares Cu<sub>2</sub>O/ZrO<sub>2</sub> y CuO/ZrO<sub>2</sub>.

Siguiendo esta misma metodología, se caracterizaron por fotoemisión agregados de tamaño creciente de Cu<sub>2</sub>O y CuO soportados sobre ZrO<sub>2</sub>. Para este fin, se empleó como sustrato una lámina de Zr policristalino que fue anodizada electrolíticamente<sup>{Sanz, (1982)}</sup>, hasta recubrirla de una película amorfa de ZrO<sub>2</sub>, de espesor suficiente como para que no fuera observable por fotoemisión el metal subyacente. Atendiendo a la metodología expuesta en el Capítulo II, se depositaron sobre ella cantidades crecientes de CuO o Cu<sub>2</sub>O, de modo que se pudiera contar con agregados Cu<sub>x</sub>O altamente dispersos o agregados de varios nanómetros de diámetro medio.

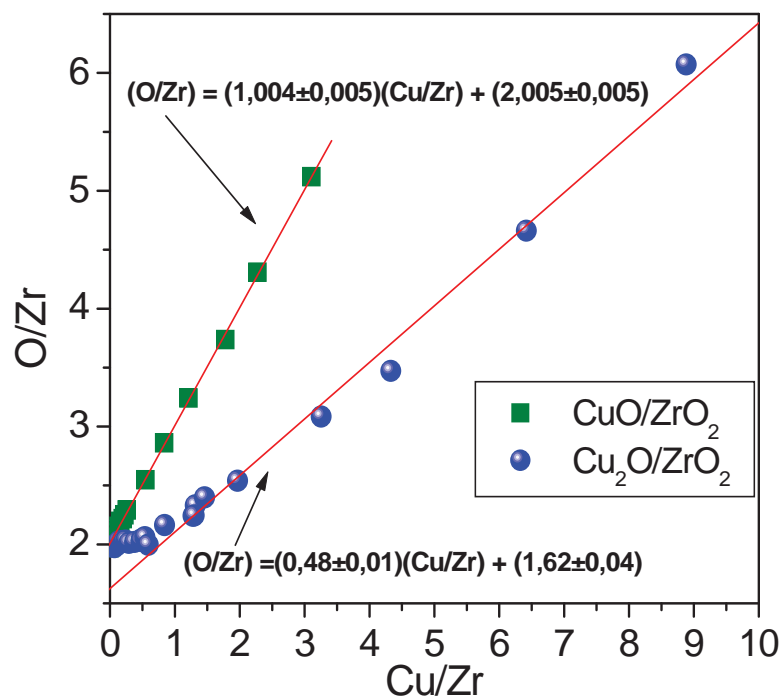


Figura VI-5.- Representación de la relación de intensidades O/Zr en función del cubrimiento del ZrO<sub>2</sub> con Cu<sub>2</sub>O o CuO. La pendiente de las rectas se corresponde con la relación de intensidades O/Cu.



Una demostración empírica de que las estequiometrías de los dos óxidos de cobre depositados corresponden efectivamente con el óxido cúprico ( $\text{Cu}/\text{O}=1$ ) o cuproso ( $\text{Cu}/\text{O}=2$ ), dependiendo de las condiciones de preparación, se consigue analizando la evolución de la relación de intensidades  $\text{O}/\text{Zr}$  frente a  $\text{Cu}/\text{Zr}$  en cada caso, ambas obtenidas por XPS. Esto es lo que se representa en la Figura VI-5, donde se puede observar que en ambos casos se obtienen líneas rectas, cuyas pendientes poseen un valor 1 ( $\text{CuO}$ ) o  $1/2$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), dependiendo de la estequiometría del óxido de cobre depositado. Es interesante resaltar que en el caso del crecimiento de la capa de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , la concentración superficial de oxígeno no aumenta durante las primeras etapas de la deposición.

En la Figura VI-6 y Figura VI-7 se representan los espectros correspondientes al pico de fotoelectrones  $\text{Cu}2p_{3/2}$  y el pico Auger  $\text{Cu}_{L3VV}$  de sucesivas deposiciones de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sobre  $\text{ZrO}_2$  y en la Figura VI-8 y Figura VI-9 los espectros análogos en el caso de la deposición de  $\text{CuO}$ . En esta ocasión es posible observar una clara diferencia en las formas espectrales de los picos de fotoelectrones para los dos óxidos de cobre utilizados, estando de acuerdo estos datos con la bibliografía existente sobre las especies  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$  {Fleisch y Mains, (1982)}.

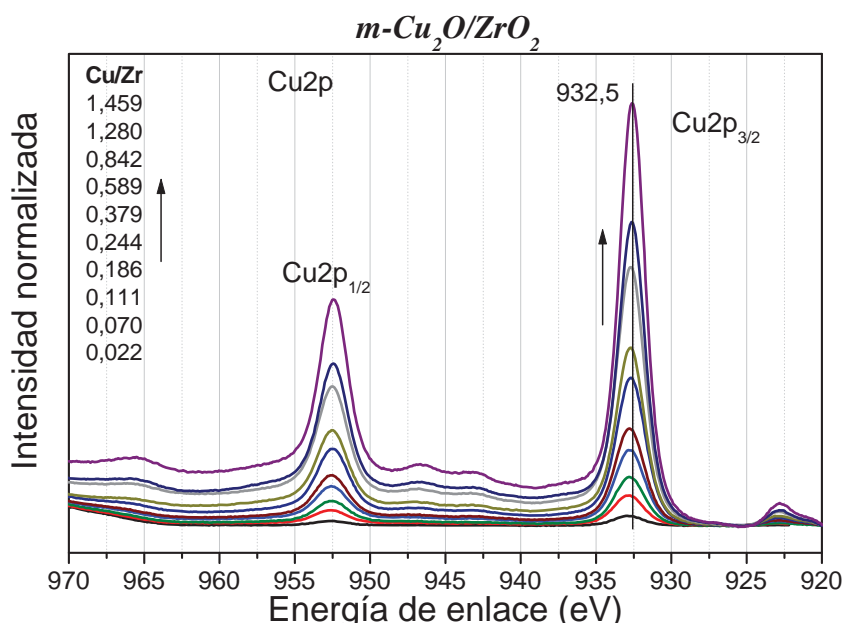


Figura VI-6.- Evolución de la señal  $\text{Cu}2p$  en función del crecimiento de una capa de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositada sobre una lámina de  $\text{ZrO}_2$  a temperatura ambiente.

Nuevamente aquí, como ya ocurrió con el sistema  $m\text{-Cu}/\text{Zr}$ , las formas espectrales se mantienen en cada caso a lo largo del experimento, independientemente del grado de agregación de la fase soportada, mostrando el espectro de  $\text{Cu}2p$  las características propias del  $\text{CuO}$  o del  $\text{Cu}_2\text{O}$  máscicos, según sea el caso (Figura VI-1). Más concretamente, y como queda reflejado en la Figura VI-6 y Figura VI-8, no sólo no se producen variaciones significativas de forma, anchura o separación de las señales principales  $\text{Cu}2p_{3/2}$  y  $\text{Cu}2p_{1/2}$ , sino que tampoco se observan variaciones en la forma, anchura, intensidad y posiciones relativas de los satélites de  $\text{CuO}$ , ni aparición de nuevas señales satélites en el caso del  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



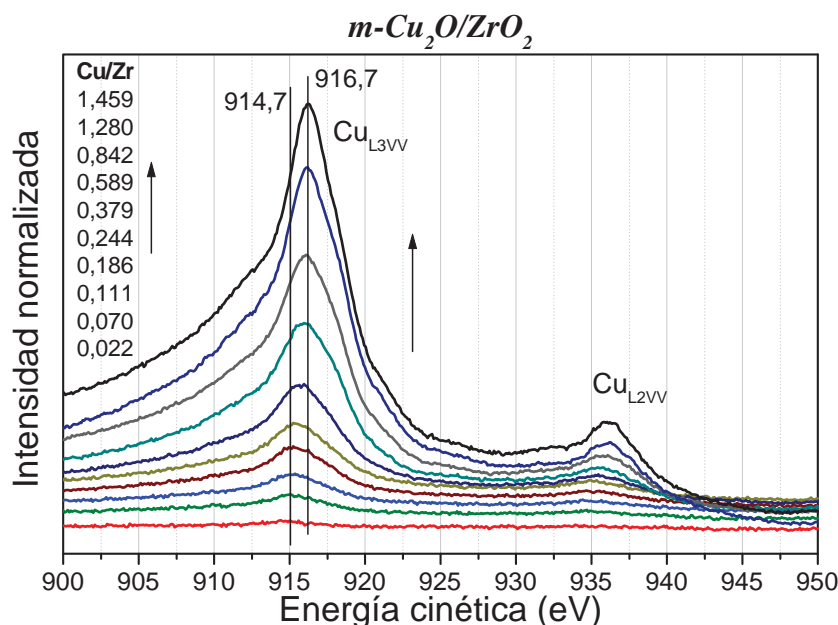


Figura VI-7.- Evolución de la señal Cu<sub>L3VV</sub> en función del crecimiento de una capa de Cu<sub>2</sub>O depositada sobre una lámina de ZrO<sub>2</sub> a temperatura ambiente.

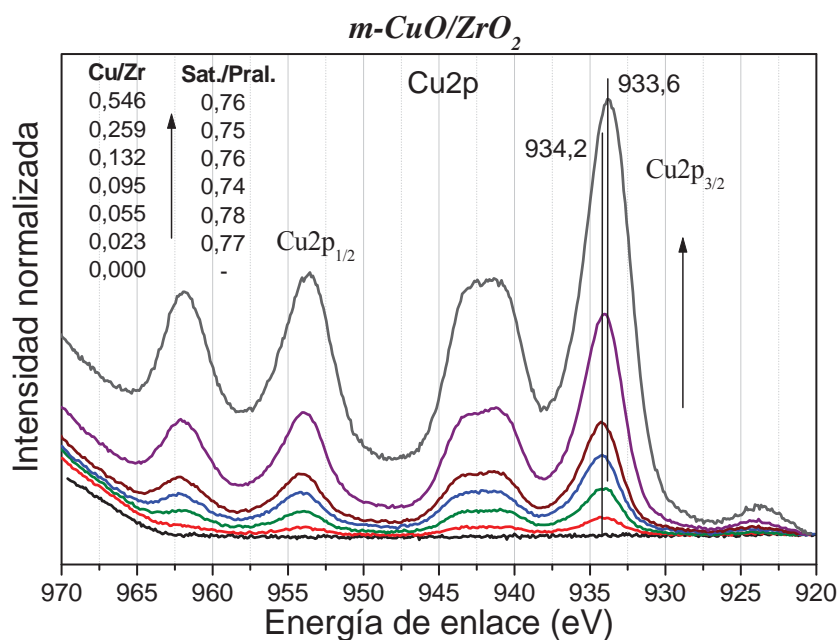


Figura VI-8.- Evolución de la señal Cu2p en función del crecimiento de una capa de CuO depositada sobre una lámina de ZrO<sub>2</sub> a temperatura ambiente.

En la Figura VI-8, se recogen los valores de la relación entre las áreas de la señal satélite y el pico principal Cu2p<sub>3/2</sub> (*Sat./Pral.*), que como puede observarse permanece constante durante todo el crecimiento de las partículas de CuO, con un valor en torno a 0,76. Los cambios se limitan, como para el caso precedente del sistema *m*-Cu/Zr, a desplazamientos en la posición de los máximos de los picos de Cu2p<sub>3/2</sub> y Cu<sub>L3VV</sub> en función de la cantidad depositada de uno u otro óxido, que a su vez se reflejan en modificaciones en el parámetro Auger.

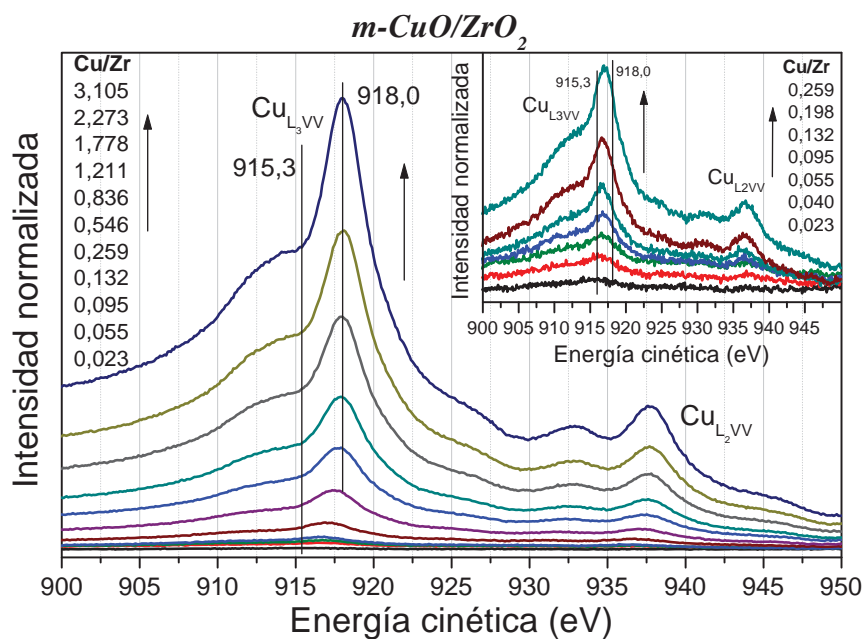


Figura VI-9.- Evolución de la señal  $\text{Cu}_{L_{3VV}}$  en función del crecimiento de una capa de CuO depositada sobre una lámina de  $\text{ZrO}_2$  a temperatura ambiente. En el inserto se muestran los espectros correspondientes a bajos cubrimientos.

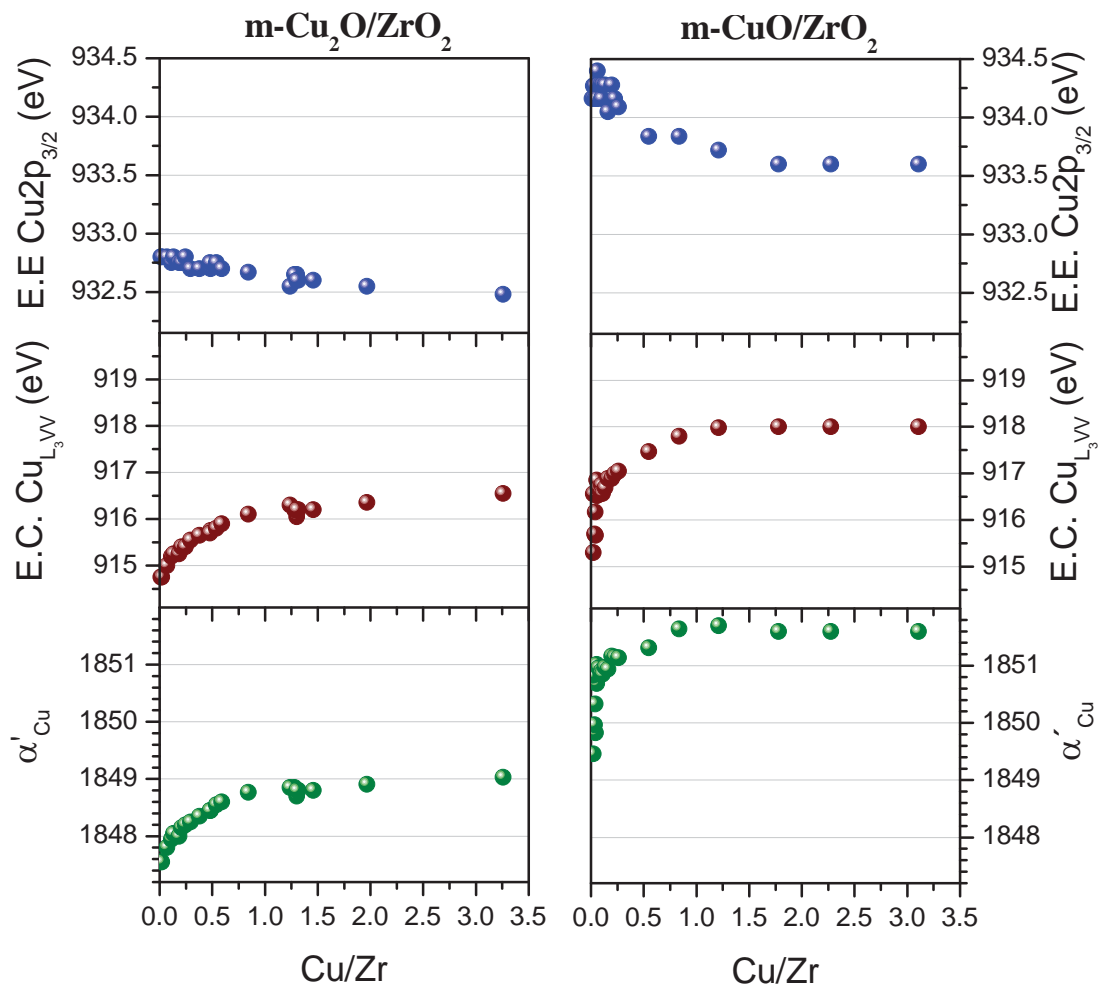


Figura VI-10.- Evolución de los valores de los parámetros  $\text{Cu}2p_{3/2}$ ,  $\text{Cu}_{L_{3VV}}$  y  $\alpha'$  para el cobre en función de la cantidad de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (izquierda) y  $\text{CuO}$  (derecha), depositada sobre  $\text{ZrO}_2$ .

La evolución de los diferentes parámetros electrónicos del cobre (energía de enlace del  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , energía cinética del  $\text{Cu}_{L_{3VV}}$  y  $\alpha'$ ), con la cantidad de material depositado puede verse en la Figura VI-10 para los óxidos cuproso y cúprico. También en estos sistemas, la mayoría de los cambios en el valor de estos parámetros ocurren a cubrimientos relativamente bajos, con relaciones atómicas  $\text{Cu/Zr} \leq 0,2$ . Cuando el cubrimiento es lo suficientemente alto, los parámetros alcanzan los valores bibliográficos existentes para los respectivos óxidos de cobre másicos {Fleisch y Mains, (1982)}.

En la Tabla VI-1 se presentan a modo de resumen, los valores de los parámetros electrónicos obtenidos en los distintos sistemas modelo estudiados, para las situaciones de máxima y mínima dispersión (cubrimientos más bajos y más altos, respectivamente).

Tabla VI-1.- Resumen de los distintos parámetros electrónicos obtenidos para los sistemas modelo  $m\text{-CuO}_x/\text{ZrO}_2$  estudiados.  $\Delta$ =(valor disperso – valor másico).

Sistema	E.E. $\text{Cu}2p_{3/2}$ (eV)			E.C. $\text{Cu}_{L_{3VV}}$ (eV)			Parámetro Auger (eV)		
	másico	disperso	$\Delta$	másico	disperso	$\Delta$	másico	disperso	$\Delta$
$m\text{-Cu/Zr}$	932,7	933,1	0,4	918,6	916,8	-1,8	1.851,3	1.849,9	-1,4
$m\text{-Cu}_2\text{O/ZrO}_2$	932,5	932,8	0,3	916,7	914,7	-2,0	1.849,2	1.847,5	-1,7
$m\text{-CuO/ZrO}_2$	933,6	934,2	0,6	918,0	915,3	-2,7	1.851,6	1.849,5	-2,1
$\text{Cu/C}^{\{\text{Jirka, (1990)}\}}$	932,7	933,2	0,5	918,6	916,3	-2,3	1.851,3	1.849,5	-1,8

Como puede observarse, en lo relativo a los óxidos, al aumentar el grado de subdivisión del material, se registra un aumento de +0,3 y +0,6 eV, en la posición de la señal  $\text{Cu}2p_{3/2}$  mientras que la señal  $\text{Cu}_{L_{3VV}}$  disminuye su energía cinética 2 y 2,7 eV. En consecuencia, el parámetro Auger disminuye 1,7 y 2,1 eV para  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$  respectivamente, en comparación con los materiales masivos. Por otro lado, los valores obtenidos para el metal sobre Zr, coinciden bastante bien con los conocidos para  $\text{Cu/C}^{\{\text{Jirka, (1990)}\}}$ , produciéndose aumentos de 0,4 eV en la energía de enlace del  $\text{Cu}2p_{3/2}$  y disminuciones de 1,5 eV en la energía cinética de la señal Auger, que conducen a disminuciones de 1,4 eV en el parámetro Auger cuando se pasa de una pieza de material masiva de Cu, a disponer átomos aislados de este elemento y depositados sobre Zr. En definitiva, las variaciones observadas en el parámetro Auger debidas a cambios en el grado de dispersión provocan que la determinación del estado químico del cobre a través de este parámetro sea ambigua si no incorrecta, cuando se trata de materiales nanofásicos. En el siguiente epígrafe se mostrará como se puede realizar una determinación de dicho estado de oxidación de una manera más adecuada.

### VI.2.3. Diagramas de estado químico para el sistema $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

En la Figura VI-11 aparece el *diagrama de estado químico* correspondiente a los sistemas laminares modelo de Cu soportado sobre Zr y de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$  soportados sobre  $\text{ZrO}_2$ , estudiados en la presente memoria. Como se ha indicado en la introducción de este capítulo, es muy común determinar el estado de oxidación basándose únicamente en el valor del parámetro Auger y compararlo con los valores de referencia publicados en la bibliografía. Sin embargo, tal y como demuestran los diagramas de estado químico de diversos siste-

mas modelo existentes en la bibliografía ( $\text{TiO}_2$  {Jiménez y col., (1997)},  $\text{SnO}_2$  {Jiménez, Espinós y otros, (1996)},  $\text{Al}_2\text{O}_3$  {Reiche y col., (2000)}), esta metodología adolece de una imprecisión acusada ya que dicho parámetro se ve afectado por el grado de dispersión, y en ciertas condiciones pueden producirse coincidencias en el valor del parámetro Auger aún cuando los estados químicos sean diferentes. Esto no es algo trivial, en sistemas reales (catalizadores, películas delgadas, etc.), es frecuente encontrar muestras con dispersión variable o no conocida de la fase soportada. Incluso es habitual que una misma muestra vea modificada la dispersión de su fase soportada como resultado de tratamientos químicos o térmicos recibidos en el transcurso de su empleo. Afortunadamente, para los sistemas que aquí nos ocupan, tal y como se ve en la Figura VI-11, en el diagrama se distinguen claramente tres líneas de estado químico, una correspondiente al cobre metálico, otra para el  $\text{Cu}_2\text{O}$  y finalmente una asociada al  $\text{CuO}$ . Las flechas dibujadas indican como aumenta el estado de agregación de la fase de cobre.

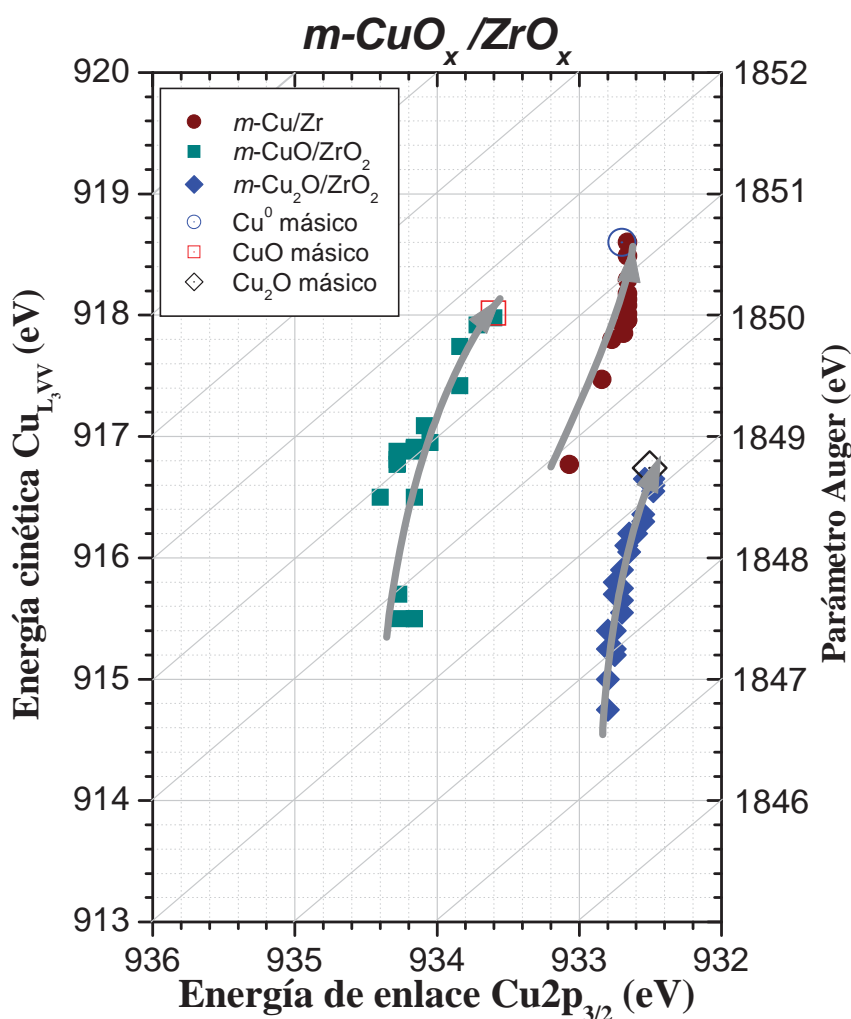


Figura VI-11.- Diagrama de estado químico para los sistemas modelo  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$  con distintos grados de dispersión sobre el sustrato  $\text{ZrO}_2$ . Las flechas indican la tendencia al crecer la cantidad de material depositado (*vector químico*). Los símbolos huecos se refieren a los valores de los materiales másicos obtenidos de la bibliografía {Briggs y Seah, (1990)}.

Como puede observarse, las líneas de estado químico correspondientes a los tres estados de oxidación del cobre en este sistema, no se cruzan entre sí, por lo que parecería posible *a priori*, identificar sin ambigüedad el estado de

oxidación del cobre, independientemente de su estado de agregación. Conviene, no obstante, hacer algunas puntualizaciones. La primera, que dicho diagrama es específico para el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  y  $\text{Cu}/\text{Zr}$ , y en principio no es posible generalizarlo sin más para otros sistemas constituidos por soportes óxido de distinta naturaleza, como por ejemplo  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc., que podrían introducir variaciones significativas en la longitud, curvatura, o incluso en la posición de las líneas de estado químico. Por otro lado, en cuanto a su utilización en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , es necesario tener en cuenta que el diagrama se ha obtenido a temperatura ambiente, por lo que no contempla la posible formación de compuestos mixtos del tipo  $\text{Cu-Zr-O}_x$ , si es que pudieran generarse en tratamientos térmicos con diversas atmósferas en las muestras sometidas a examen. Por último señalar que podrían aparecer pequeñas desviaciones de las líneas de estado químico cuando existan diferencias menores de naturaleza física o química entre los sustratos empleados en los sistemas laminares y en los de polvo. Por concretar en nuestro caso, el diagrama obtenido será tanto más exacto cuanto más próximas sean las energías de enlace del  $\text{Zr}3d$  en el  $\text{ZrO}_2$  de las muestras de polvo y en el  $\text{ZrO}_2$  de la lámina de circonio anodizado, pues este pico de fotoelectrones es el que se va a emplear para calibrar la escala de energía de enlace. Cualquier error de calibración se traducirá en desplazamientos diagonales de los puntos experimentales dentro del diagrama.

#### **VI.2.4. Aplicación del diagrama de estado químico en la deposición de Cu sobre $\text{ZrO}_2$ .**

Como se ha descrito con anterioridad, la dependencia de los parámetros electrónicos del cobre metálico en función de su estado de agregación se ha obtenido aquí utilizando circonio metálico como sustrato. En su momento, se señalaron las razones que aconsejaron dicha elección. Cabe no obstante preguntarse por qué no se escogió  $\text{ZrO}_2$  como sustrato, que parecería en principio lo más acertado. El motivo es que existían fundadas sospechas, a la luz de experimentos previos recogidos en la bibliografía con otros sustratos óxidos ( $\text{MgO}$ {Alstrup y Moller, (1988); Conard y col., (1992)},  $\text{Al}_2\text{O}_3$ {Guo y Moller, (1991); Wu y col., (1996); Kelber y col., (2000); Vijayakrishnan y Rao, (1991); Gota y col., (1995)},  $\text{ZnO}$ {Moller y Nerlov, (1994)},  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ {Di Castro y col., (1979)},  $\text{ZrO}_2$ {Sotiropoulou y Ladas, (2000)}), de que la superficie del  $\text{ZrO}_2$  pudiera actuar como oxidante de las partículas metálicas. De hecho, y para altas dispersiones, la mitad de los trabajos citados propone la formación de  $\text{Cu}^+$  y el resto, la estabilización de  $\text{Cu}^0$  con valores de  $\alpha'$  particularmente bajos. El estudio del sistema  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$  reviste así un doble interés. De un lado, poner a prueba el diagrama de estado químico recientemente obtenido; de otro contribuir a clarificar la controversia existente en la bibliografía.

La ejecución del experimento es idéntica a lo descrito para el sistema  $\text{Cu}/\text{Zr}$ , salvo la substitución del sustrato de Zr puro por una lámina anodizada del mismo metal{Sanz, (1982)}. Cabe reseñar que la limpieza de la superficie del  $\text{ZrO}_2$ , se ha llevado a cabo mediante bombardeo con iones  $\text{O}^{2+}$  hasta la total eliminación del carbón, y posterior tratamiento con plasma de oxígeno para restituir la estequiometría del  $\text{ZrO}_2$ .

En la Figura VI-12 quedan recogidos los espectros correspondientes a la señal de fotoelectrones  $\text{Cu}2p$  y al pico Auger  $\text{Cu}_{L3VV}$ . Puede observarse como el pico  $\text{Cu}2p_{3/2}$  presenta en todo momento la forma característica de  $\text{Cu}^0$  o  $\text{Cu}^+$ , experimentando tan sólo un ligero desplazamiento, de menos de 0,25 eV, desde 932,82 eV para el valor de  $\text{Cu}/\text{Zr}$  más bajo, hasta unos 932,57 eV para el



mayor cubrimiento de cobre. Una consulta a la Figura VI-11, indica que estos valores se encuentran dentro de la orquilla definida en el experimento de deposición de cobre sobre Zr y de  $m\text{-Cu}_2\text{O/ZrO}_2$  previamente presentados. Sin embargo, en la Figura VI-12, la señal Auger  $\text{Cu}_{\text{L3VV}}$  sufre algo más que el acostumbrado desplazamiento en posición hacia valores más altos de energía cinética. En realidad, y tal y como se refleja con cierta nitidez para los cubrimientos comprendidos entre los valores 0,12 y 0,30 de relación de intensidades Cu/Zr, nos hallamos ante la presencia de dos señales solapadas: la primera, dominante para relaciones  $\text{Cu/Zr} < 0,125$ , que correspondería con las especies  $\text{Cu}^+$ , y la segunda, que domina para  $\text{Cu/Zr} > 0,125$ , relacionada con especies  $\text{Cu}^0$ . Teniendo en cuenta el valor de cubrimiento para el que ocurre este cambio en el predominio de ambas señales, puede concluirse que el cobre inicialmente depositado se oxida espontáneamente por reacción con la superficie del  $\text{ZrO}_2$ , hasta el estado de oxidación intermedio  $\text{Cu}^+$ . Sin embargo, una vez completada la primera monocapa de depósito, el nuevo metal aportado permanece como tal, como cabría esperarse de las condiciones de ultra alto vacío reinantes durante su deposición.

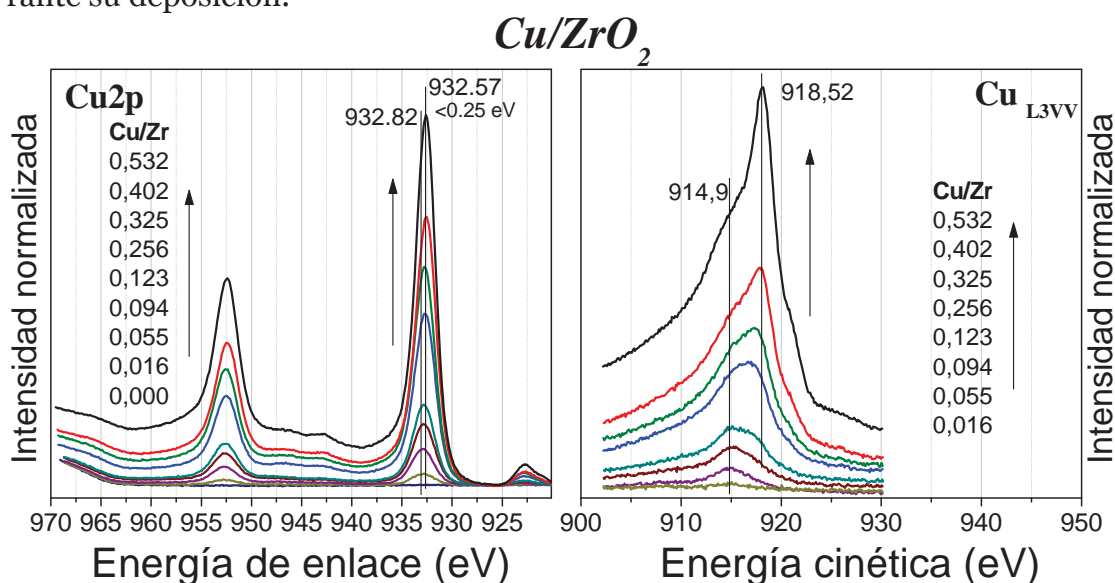


Figura VI-12.- Evolución de las señales  $\text{Cu}2p$  (izquierda), y  $\text{Cu}_{\text{L3VV}}$  (derecha), en función de la cantidad de Cu metálico depositado sobre  $\text{ZrO}_2$  a temperatura ambiente.

Si se llevan los valores de energía de enlace y parámetro Auger al diagrama de estado químico, como se hace en la Figura VI-13, se observa con claridad como los primeros puntos, correspondientes a cubrimientos donde la razón  $\text{Cu/Zr} \leq 0,125$ ; se agrupan en la región debida a especies  $\text{Cu}^+$  altamente dispersas, moviéndose desde  $\alpha' = 1.847,4$  eV hasta  $1.848,2$  eV.

A partir de  $\text{Cu/Zr} \geq 0,30$ ; los puntos pasan a ocupar la región del vector de  $\text{Cu}^0$ , comenzando con valores de parámetro Auger propios de especies altamente dispersas ( $\alpha' = 1.850$  eV) y terminando con el valor propio del cobre másico ( $1.851,3$  eV). Para cubrimientos intermedios  $0,125 < \text{Cu/Zr} < 0,30$ , los valores de energía cinética del  $\text{Cu}_{\text{L3VV}}$  corresponden a una señal envolvente de otras dos de semejante intensidad (debidas a  $\text{Cu}^0$  y  $\text{Cu}^+$  respectivamente), y los valores del parámetro Auger carecen de significado físico. Dada la elevada anchura



a la altura media de la señal experimental de  $\text{Cu}_{\text{L}_{3\text{VV}}}$ , no se ha estimado acertado ni necesario, realizar ningún tipo de deconvolución de la misma.

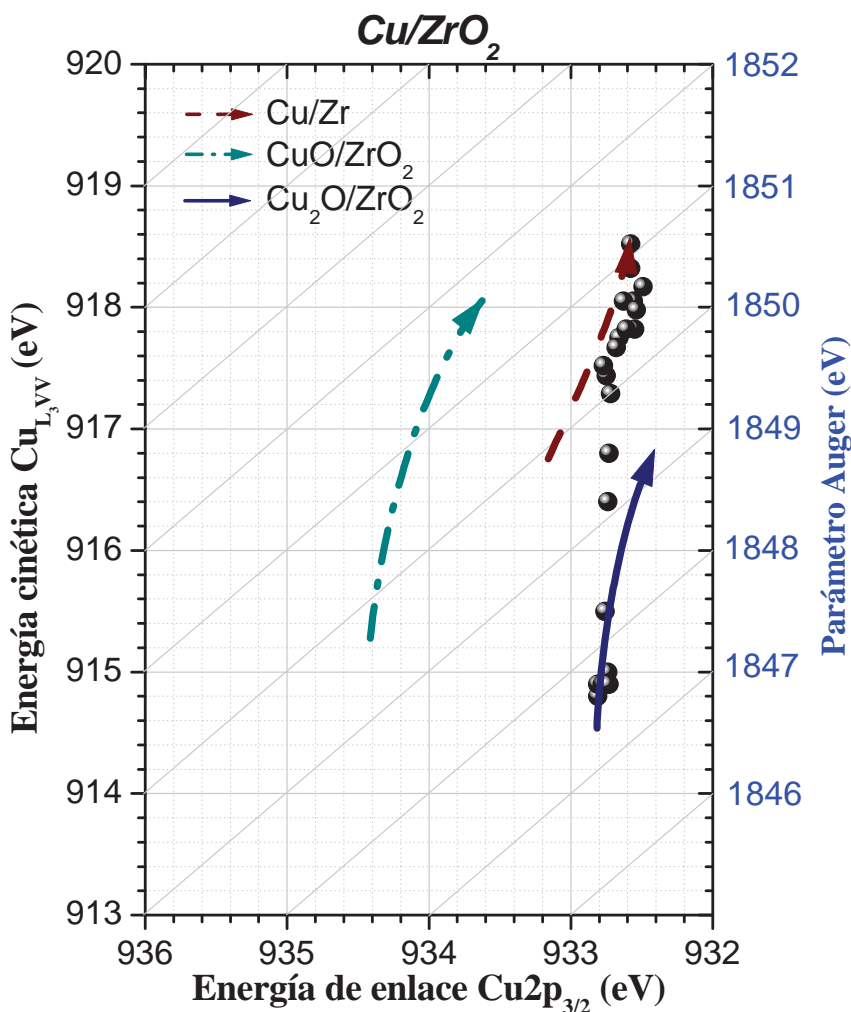


Figura VI-13.- Evolución dentro del diagrama de estado químico, de los parámetros electrónicos de cobre metálico depositado sobre  $\text{ZrO}_2$ . En el diagrama se muestran igualmente las líneas de estado químico características del  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$  dispersados en la superficie del  $\text{ZrO}_2$ , o  $\text{Zr}$  según el caso.

En la Figura VI-14 se presenta la evolución de los parámetros electrónicos: E.E.  $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ , E.C.  $\text{Cu}_{\text{L}_{3\text{VV}}}$  y parámetro Auger, con la cantidad de material depositado, expresado por la relación  $\text{Cu}/\text{Zr}$ . Puede observarse por comparación con la Figura VI-4 y Figura VI-10, como para cubrimientos inferiores a la monocapa la especie presente es  $\text{Cu}^+$  y como cambian los parámetros (puntos huecos), hacia valores correspondientes a  $\text{Cu}^0$  a medida que crece el depósito de cobre. La transición de cobre monopositivo al metálico comienza con cubrimientos relativamente bajos, con relaciones atómicas  $\text{Cu}/\text{Zr} \leq 0,15$ ; y aparece un estado de mezcla de ambas especies que se extiende hasta valores de  $\text{Cu}/\text{Zr}$  en torno a 0,30.

Un proceso similar de formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  durante la deposición de cobre metálico por evaporación, ha sido propuesto previamente por Moller y colaboradores, en la deposición sobre  $\text{MgO}$ {Alstrup y Moller, (1988)},  $\text{Al}_2\text{O}_3$ {Guo y Moller, (1991)}, y  $\text{ZnO}$ {Moller y Nerlov, (1994)}, y ha constituido motivo de amplio debate.

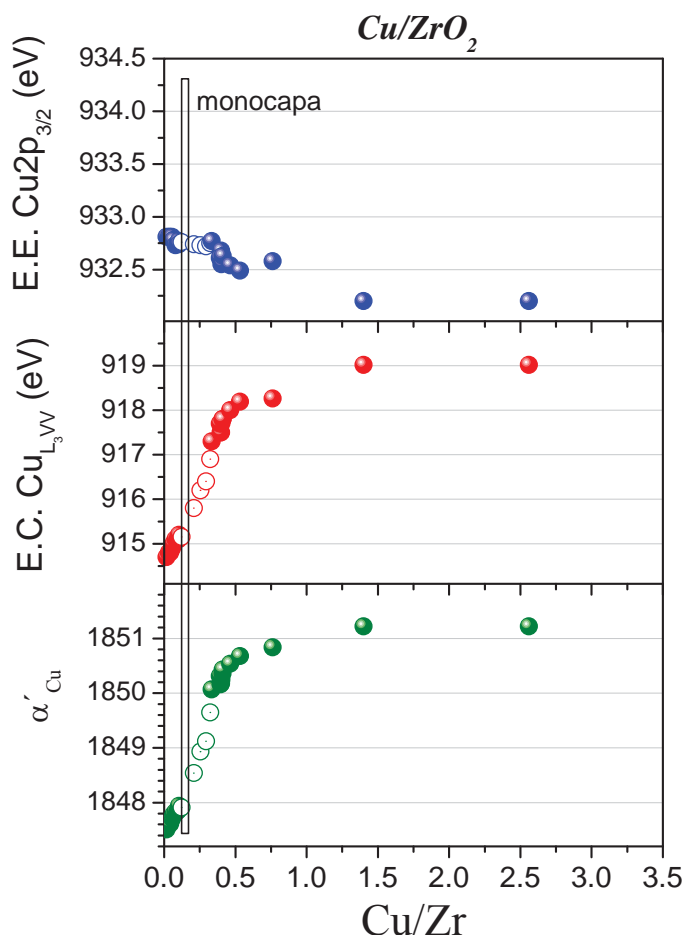


Figura VI-14.- Evolución de los valores de energía cinética de la señal de fotoelectrones Cu2p<sub>3/2</sub>, de energía cinética del pico Auger Cu<sub>L<sub>3</sub>VV</sub> y de α' para el cobre en función del crecimiento de éste elemento depositado sobre ZrO<sub>2</sub>, en función de la razón Cu/Zr determinada por XPS.

### VI.2.5. Aplicación del diagrama de estado químico en muestras pulverulentas CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

Antes de tratar de conocer el estado de oxidación del cobre en catalizadores en polvo CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, sometidos a condiciones similares a las de funcionamiento, se ha considerado pertinente verificar la utilidad del diagrama de estado químico obtenido con los sistemas modelo, al aplicarlo a muestras pulverulentas. Para ello, algunas de las muestras de CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> preparadas, con cantidades crecientes de cobre (desde un 0,4% hasta el 12%) y dispersiones decrecientes, fueron sometidas a diferentes tratamientos de activación en la precámara del espectrómetro de XPS, con el fin de contar con situaciones varias donde predominen especies Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>2+</sup> con dispersiones variables. En concreto, los tratamientos realizados fueron, oxidación con 0,1 Torr de NO a 350°C y reducción en dos condiciones diferentes: calentamiento a vacío (10<sup>-7</sup> Torr) a 400°C, y finalmente 10 Torr de hidrógeno a 250°C. Es de esperar que tanto el estado de oxidación, como el grado de dispersión del cobre cambien durante estos tratamientos. En este sentido, la Figura VI-15 muestra los valores de los parámetros electrónicos del cobre de estas muestras en un diagrama de estado químico, donde las líneas de estado químico correspondientes al Cu<sup>0</sup>, Cu<sub>2</sub>O y CuO se representan de acuerdo con los valores experimentales registrados en la Figura VI-11 para los sistemas modelo.

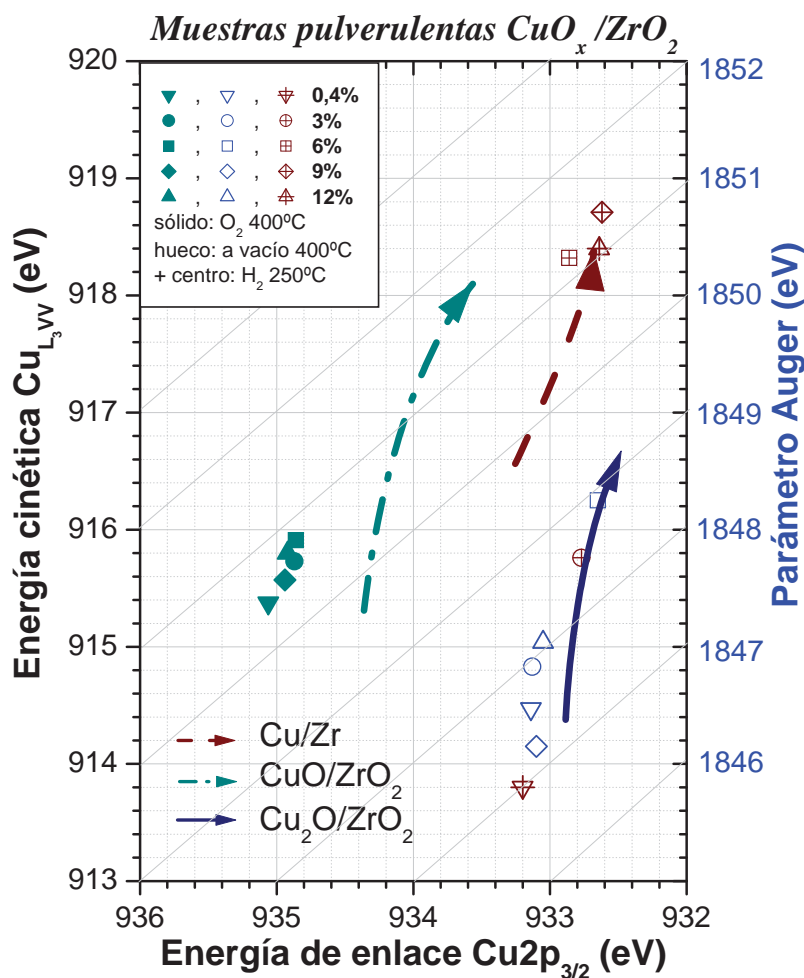


Figura VI-15.- Diagrama de estado químico del cobre para una serie de muestras pulverulentas  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ . En el diagrama se muestran igualmente las líneas de estado químico características del  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$  dispersados en la superficie del  $\text{ZrO}_2$ , o  $\text{Zr}$  según el caso.

Varios son los aspectos a destacar en la Figura VI-15. En primer lugar, y como es de esperar a partir de los resultados obtenidos previamente con los sistemas modelo, existen grandes diferencias en los parámetros electrónicos encontrados para las muestras en polvo, dependiendo del grado de dispersión de la fase soportada, y sólo en algunos casos los valores se aproximan a los referenciados para compuestos máscicos<sup>{Briggs y Seah, (1990)}</sup>. En segundo lugar, la posición de los puntos experimentales en relación con las líneas de estado químico revelan claramente los estados de oxidación del cobre en cada caso, un resultado que es de gran importancia ya que permite de una forma rápida y precisa identificar las especies de tipo  $\text{Cu}^0$  y  $\text{Cu}^+$  en muestras con un alto grado de dispersión. Como tercera cuestión, el  $\text{ZrO}_2$  estabiliza fuertemente el estado  $\text{Cu}^+$ , ya que estas especies pueden obtenerse con un tratamiento relativamente suave como es su calentamiento bajo ultra alto vacío, y además, las especies  $\text{Cu}^+$  con un alto grado de dispersión no se reducen fácilmente a metal, como puede observarse por la posición que toman las muestras del 0,4% y 3% en cobre tras su tratamiento con hidrógeno a 250°C.

Finalmente, el examen del diagrama permite también extraer información sobre los posibles cambios en el grado de dispersión de la fase soportada en estas muestras pulverulentas de  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en función del tratamiento que reciben. Como se observa, la oxidación de las distintas muestras, con diferente

contenido en cobre, da lugar a puntos que se sitúan muy próximos entre sí, cerca de la línea de estado químico correspondiente a la especie  $\text{Cu}^{2+}$ , y en la zona donde comienza la curva. Esto indicaría que a pesar del diferente contenido en cobre, el tamaño de partícula de los óxidos de cobre es bastante similar y su grado de dispersión muy alto en todos los casos considerados. Sin embargo, los datos obtenidos por otras técnicas (por ejemplo TPR y XAS, véase Capítulo III), ponen de manifiesto que los agregados microcristalinos de  $\text{CuO}$  van creciendo notablemente de tamaño a medida que aumenta la cantidad de metal, poseyendo de hecho algunas características similares a las de  $\text{CuO}$  másico en las muestras con mayor contenido en cobre (12, 9%), si bien, los datos TPR también revelan que en todos los casos la fase soportada de  $\text{CuO}$  presenta propiedades claramente diferentes del  $\text{CuO}$  másico. En cualquier caso, estos datos junto con el comportamiento en fotoemisión sugieren que en estas muestras oxidadas se ha establecido algún tipo de interacción (química o microestructural), entre la fase soportada y el soporte, previsiblemente como consecuencia del tratamiento térmico en atmósfera controlada recibido, que las hace diferentes de aquellas que no han sido tratadas de este modo.

Por otra parte, el tratamiento a  $400^\circ\text{C}$  bajo ultra alto vacío conduce a partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , en general bien dispersas a juzgar por la posición que ocupan la mayoría de los puntos correspondientes en el diagrama. Como excepción, la muestra con el 6%, que se encuentra en una posición que prácticamente coincide con el valor del compuesto másico. Resulta también evidente, a juzgar por el área de la región del diagrama ocupada, que el intervalo de dispersión del  $\text{Cu}_2\text{O}$  en estas muestras es más amplio de lo que lo era en sus precursores oxidados.

Por último, con un tratamiento de reducción más energético ( $\text{H}_2$   $250^\circ\text{C}$ ), se consigue obtener cobre metálico en el caso de las muestras con mayor contenido en cobre, proceso que tiene lugar con un incremento en el tamaño de partícula, ya que los puntos se sitúan prácticamente al final de la línea de estado químico debida a  $\text{Cu}^0$ , pero no en el caso de las dos muestras de menor contenido (0,4 y 3%), que mantienen aún el cobre como  $\text{Cu}_2\text{O}$ , lo que apunta a una estabilización de este estado de oxidación promovida por el sustrato de  $\text{ZrO}_2$ . También pudiera ocurrir, en concordancia con lo observado para las primeras etapas de deposición de  $\text{Cu}^0$  sobre  $\text{ZrO}_2$ , que el sustrato se comportara como oxidante frente al cobre.

### *VI.3. Determinación por XPS del estado de oxidación del Cu en sistemas catalíticos $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .*

Desde un punto de vista mecanístico, y en relación con la actividad catalítica en los procesos de eliminación de  $\text{NO}$ , resulta del mayor interés conocer con la mayor precisión posible el estado de oxidación del cobre en condiciones de reacción. Para ello se ha empleado fundamentalmente la *espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)* y la *espectroscopia de absorción de rayos X (XAS: EXAFS y XANES)*. Aunque se ha intentado reproducir fielmente las condiciones de reacción, el uso de cada técnica impone restricciones, y los tratamientos empleados en XPS han sido más suaves en cuanto a presión, temperatura y tiempo de reacción, que los reales de funcionamiento SCR, sin olvidar que tras el tratamiento, la muestra debe ser evacuada antes de la adquisición del espectro hasta presiones residuales inferiores a  $10^{-9}$  Torr (UHV). Además,

en XPS no es posible reproducir la composición y presión de la fase gaseosa a las temperaturas más altas de reacción, sin poner en peligro la integridad del instrumental (corrosión del portamuestras, y de los elementos calefactores principalmente). Por ello, en este caso las condiciones experimentales oxidantes se han suavizado, disminuyendo la presión (siempre inferior a 1 Torr), y no superando los 450°C de temperatura. Por otro lado, los tratamientos realizados en las experiencias XAS, si han sido similares en cuanto a presión y temperatura de reacción, además de realizarse el registro a presión atmosférica en presencia de la mezcla de reacción gaseosa empleada en cada caso. No obstante, debido a limitaciones del dispositivo, el registro de estos espectros se ha realizado a temperatura ambiente, tras un tratamiento de 30 minutos en las condiciones indicadas, inferior en todos los casos a los tiempos de reacción utilizados en los ensayos catalíticos (Capítulo IV).

### VI.3.1. Reactividad de las especies $\text{Cu}^{2+}$ frente a tratamientos térmicos reductores.

Se ha estudiado mediante XPS el comportamiento de la fase de cobre soportada sobre  $\text{ZrO}_2$ , en su forma oxidada ( $\text{Cu}^{2+}$ ), frente al calentamiento a vacío ( $P < 10^{-7}$  Torr), y a la acción de dos de los hidrocarburos utilizados en la presente memoria, como reductores en los procesos de eliminación de  $\text{NO}_x$  (metano y propano).

La Figura VI-16 muestra una serie de señales de fotoemisión de la región  $\text{Cu}2p_{3/2}$  del catalizador  $2,8\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  original, y después de ser calentado en ultra alto vacío a temperaturas crecientes hasta 400°C.

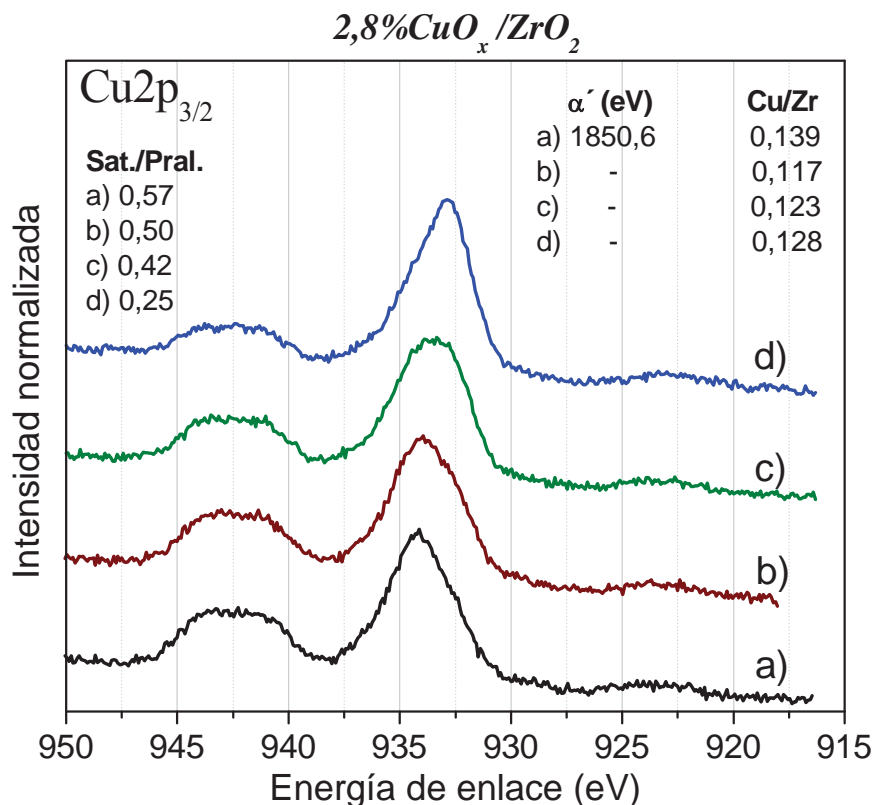


Figura VI-16.- Espectros XPS correspondientes a la región  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , de la muestra  $2,8\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  sometida a vacío  $10^{-7}$  Torr, a las siguientes temperaturas: a) 25°C, b) 150°C, c) 300°C y d) 400°C.



Esta muestra posee originalmente un valor de energía de enlace del fotoelectrón  $\text{Cu}2p_{3/2}$  de 934,2 eV, y el pico  $\text{Cu}_{L_{3VV}}$  se encuentra a 916,4 eV de energía cinética. Tanto la forma espectral de la línea  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , como el valor del parámetro Auger (1.850,6 eV) (véase Tabla VI-1), y la posición en el diagrama de estado químico, revelan que en el catalizador original, las especies mayoritarias son  $\text{Cu}^{2+}$  altamente dispersas. Sin embargo, el valor de la relación de áreas  $\text{Sat.}/\text{Pral.}$  correspondiente a la muestra original (0,57), es inferior al que presentan los espectros del sistema modelo  $m\text{-CuO}/\text{ZrO}_2$  (0,76; Figura VI-8), lo que indicaría una cierta reducción parcial de la fase de óxido cúprico, como refleja, por otra parte, la ligera asimetría de la señal principal en la zona de baja energía de enlace. Sin embargo, y dado que como se ha indicado anteriormente, la fase de óxido de cobre estable en estas condiciones presenta unas características fisicoquímicas peculiares, una posibilidad alternativa es que esta fase presente un valor de relación de áreas  $\text{Sat.}/\text{Pral.}$  inferior a 0,76; valor éste último característico del  $\text{CuO}$  másico.

El calentamiento de este sistema en vacío durante 20 minutos a temperaturas crecientes hasta 400°C, produce en la señal  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , como se observa en la Figura VI-16, un desplazamiento neto hacia menores valores de energía de enlace desde 934,2 a 932,9 eV, al tiempo que la relación de las áreas del satélite y el pico  $\text{Cu}2p_{3/2}$  disminuye desde 0,57 hasta 0,25. Ambas modificaciones espectrales son indicativas sin duda, de una reducción química parcial del  $\text{Cu}^{2+}$  hasta  $\text{Cu}^+$  o  $\text{Cu}^0$ . También la señal  $\text{Cu}_{L_{3VV}}$  (no presentada aquí), sufre un desplazamiento evidente, en este caso hacia menores energías cinéticas, desde 916,4 a 915,1 eV; de modo que el parámetro Auger determinado evoluciona desde 1.850,6 eV hasta 1.848,0 eV\*. Junto con los desplazamientos indicados, se observa que ambas señales se ensanchan ligeramente.

Se puede llegar un poco más lejos, en la determinación del estado químico de esta nueva especie generada por calentamiento en vacío, si se substraee al espectro que presenta la mezcla de especies (muestra calentada hasta 400°C), un espectro de  $\text{Cu}^{2+}$  tomado en idénticas condiciones de registro y en el mismo instrumento, multiplicado por un factor numérico adecuado tal que consiga eliminar completamente el satélite característico de la especie  $\text{Cu}^{2+}$ . Esto es lo que se representa en la Figura VI-17, donde se ha usado como patrón de  $\text{CuO}$  el espectro obtenido para esta misma muestra tras su calentamiento bajo NO (0,1 Torr) hasta 200°C, tratamiento que es, de entre todos los ensayados en esta memoria, el que da lugar a un mayor grado de oxidación del cobre†. Los espectros diferencia presenten líneas base planas y bien definidas, sin zonas negativas, y las dos señales *emergentes* están situadas a  $\text{Cu}2p_{3/2}=932,7\pm0,2$  eV, y  $\text{Cu}_{L_{3VV}}=914,7\pm0,2$  eV, lo que da lugar a un valor aproximado del parámetro Auger de  $1847,4\pm0,4$  eV para estas especies. Situados los valores en el diagrama de Wagner de la Figura VI-11, se corresponden con una región de  $\text{Cu}^+$  altamente disperso. El porcentaje de  $\text{Cu}^+$  calculado para esta situación, arroja un valor del 33%  $\text{Cu}^+$  para la muestra evacuada a la temperatura máxima de 400°C. Es necesario reseñar, que los valores obtenidos de esta forma indican variaciones relativas en el porcentaje de  $\text{Cu}^+$ , puesto que el patrón de

\* En la Figura VI-16 y siguientes, no se ha indicado el parámetro Auger de las situaciones intermedias ya que el mismo carece de significado físico al existir una mezcla de especies.

† No ha sido posible utilizar como patrones de  $\text{CuO}$  las muestras modelo preparadas por deposición-oxidación de cobre sobre circonio oxidado, al presentar éstas una menor anchura espectral, fruto de su muy distinta naturaleza eléctrica, es decir, mientras las muestras modelo son buenas conductoras eléctricas, las muestras en polvo son fuertemente aislantes.



$\text{Cu}^{2+}$  utilizado ya mostraba signos de la presencia de una pequeña cantidad de  $\text{Cu}^+$ , producto seguramente de las condiciones de registro espectral. También se han incluido en la Figura VI-16, las relaciones de intensidades  $\text{Cu}/\text{Zr}$  obtenidas. Como puede observarse, esta relación sufre una ligera disminución al tratar a  $150^\circ\text{C}$ , que posteriormente se recupera hasta alcanzar tras el tratamiento a  $400^\circ\text{C}$  un valor muy parecido al inicial.

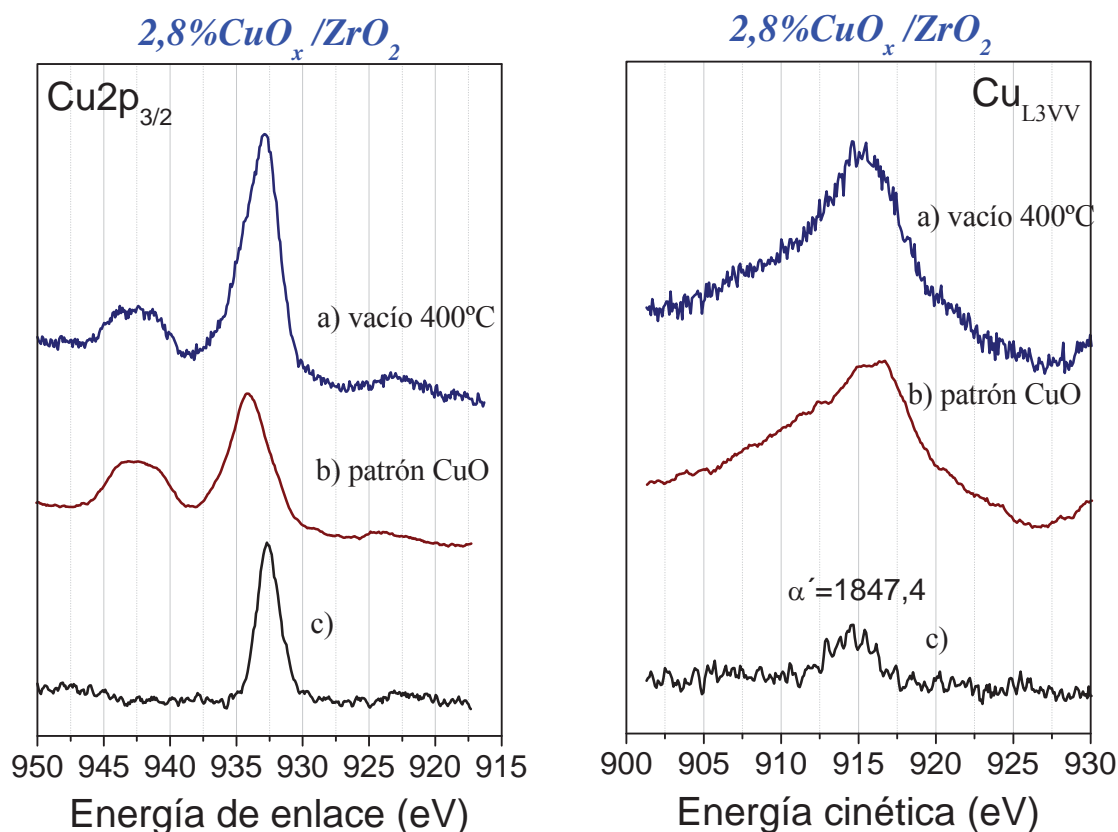


Figura VI-17.- Ilustración del proceso seguido para calcular la proporción de las especies componentes de la muestra  $2,8\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  sometida a evacuación a  $400^\circ\text{C}$  (espectro a), b) espectro patrón de  $\text{Cu}^{2+}$  (NO  $200^\circ\text{C}$ ), c) espectro diferencia:  $a - 0,92b$ .

En la Figura VI-18, se recogen los espectros obtenidos tras someter la muestra  $2,8\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , con la fase soportada mayoritariamente oxidada a  $\text{Cu}^{2+}$ , a metano a temperaturas crecientes. Como se aprecia, el tratamiento con 0,1 Torr de metano no es capaz de producir la reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  a temperaturas inferiores a los  $300^\circ\text{C}$ , manteniéndose constantes dentro de los márgenes de error tanto la relación  $\text{Sat.}/\text{Pral.}$  ( $\approx 0,54$ ), como el parámetro Auger ( $1.851,2$  eV) y la posición de la señal  $\text{Cu}2p_{3/2}$  ( $934,1$  eV). Sin embargo, a temperaturas iguales o superiores a  $400^\circ\text{C}$ , se logra la reducción de la practica totalidad del  $\text{Cu}^{2+}$  hasta  $\text{Cu}^+$ , como se deduce de la desaparición casi total de la señal satélite y del valor observado para el parámetro Auger ( $1.848,3$  eV). Este proceso transcurre con pequeñas variaciones en la dispersión del material, puesto que la relación de intensidades  $\text{Cu}2p/\text{Zr}3d$ , incluidas en la misma figura, disminuye ligeramente.

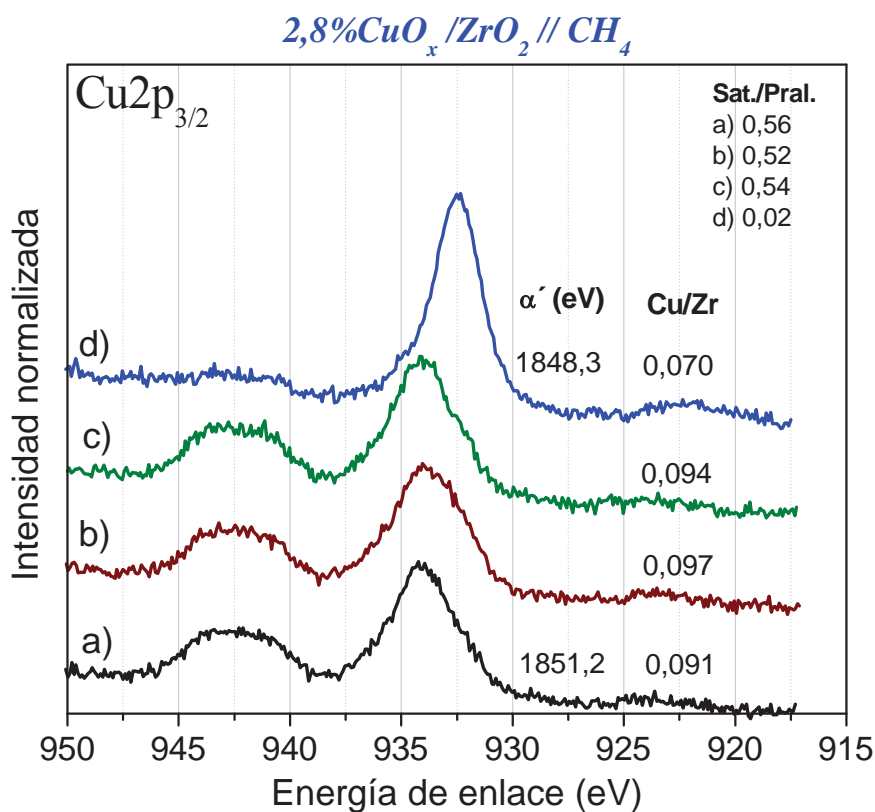


Figura VI-18.- Espectros XPS correspondientes a la región Cu2p<sub>3/2</sub> de la muestra 2,8%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tratada con 0,1 Torr NO a 200°C (espectro a), y sometida a 0,1 Torr de CH<sub>4</sub> a las siguientes temperaturas b) 200°C, c) 300°C, d) 400°C.

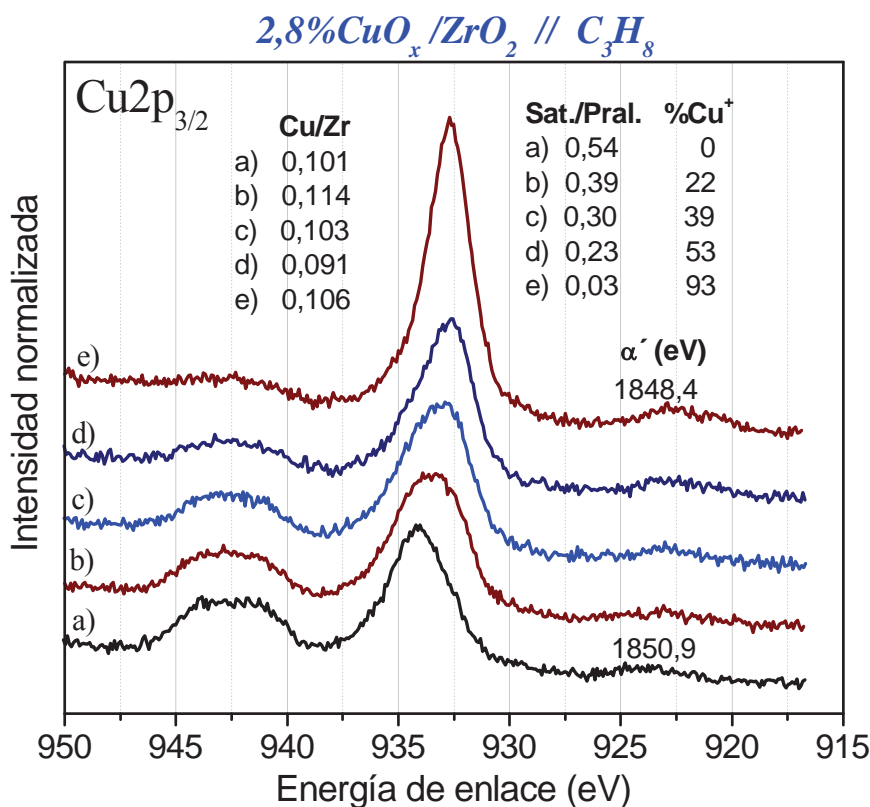


Figura VI-19.- Región Cu2p<sub>3/2</sub> para una muestra 2,8%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> sometida a distintos tratamientos con 0,1 Torr de propano a temperaturas crecientes; a) original, b) 200°C, c) 300°C, d) 400°C, e) 1 Torr 400°C.

Siguiendo con la misma metodología se ha utilizado propano. Así en la Figura VI-19 se recogen los espectros pertenecientes a la región  $\text{Cu}2p_{3/2}$  tras los tratamientos de la muestra  $2,8\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con 0,1 Torr de propano a distintas temperaturas, hasta  $400^\circ\text{C}$ . En ella se observa que los sucesivos tratamientos a temperaturas crecientes originan una continua disminución de la señal satélite característica de  $\text{Cu}^{2+}$ , al tiempo que la señal principal  $\text{Cu}2p_{3/2}$  va desplazándose hacia menores valores de energía de enlace, procesos ambos indicativos de la reducción química de las especies  $\text{Cu}^{2+}$ , apreciable incluso en el primer tratamiento a  $200^\circ\text{C}$ . La resta de un patrón de  $\text{Cu}^{2+}$ , origina espectros que arrojan un valor de parámetro Auger en torno a 1.848,0 eV, y una posición de la señal  $\text{Cu}2p_{3/2}$  de 932,7 eV de energía de enlace, resultado que concuerda con la existencia de especies  $\text{Cu}^+$  dispersas ( $\text{Cu}/\text{Zr}=0,106$ ). A  $400^\circ\text{C}$  la mayoría del  $\text{Cu}^{2+}$  se ha reducido a  $\text{Cu}^+$ , y esta reducción se puede completar utilizando una mayor presión (1 Torr) de propano (espectro e de la Figura VI-19). Tampoco aquí se producen variaciones significativas en la razón  $\text{Cu}/\text{Zr}$ , prueba de la estabilidad de la dispersión de la fase soportada.

A modo de resumen, en la Figura VI-20 se recogen las variaciones observadas en la relación  $\text{Cu}/\text{Zr}$  y el porcentaje de  $\text{Cu}^+$  en función de la temperatura a la que es expuesta la muestra, para los tratamientos a vacío, con metano y propano. Como puede observarse, en todos los casos existen únicamente ligeras variaciones en la agregación de la fase metálica de cobre. El porcentaje de cobre monopositivo crece monótonamente con la temperatura del tratamiento en vacío y en atmósfera de propano, alcanzándose proporciones de  $\text{Cu}^+$  mayores con el hidrocarburo. Sin embargo el metano produce la reducción a  $\text{Cu}^+$  únicamente a temperaturas superiores a los  $300^\circ\text{C}$ , alcanzando sin embargo, una conversión a  $\text{Cu}^+$  prácticamente total, comparable al tratamiento con 1 Torr de propano a  $400^\circ\text{C}$  (no mostrado en la figura). Este aparente mayor poder reductor del metano frente al propano también se observa en otras condiciones, en los experimentos XAS (véanse los tratamientos  $\text{C}_x\text{H}_y/\text{He}$  a  $300^\circ\text{C}$  de la Figura VI-37 y Figura VI-41).

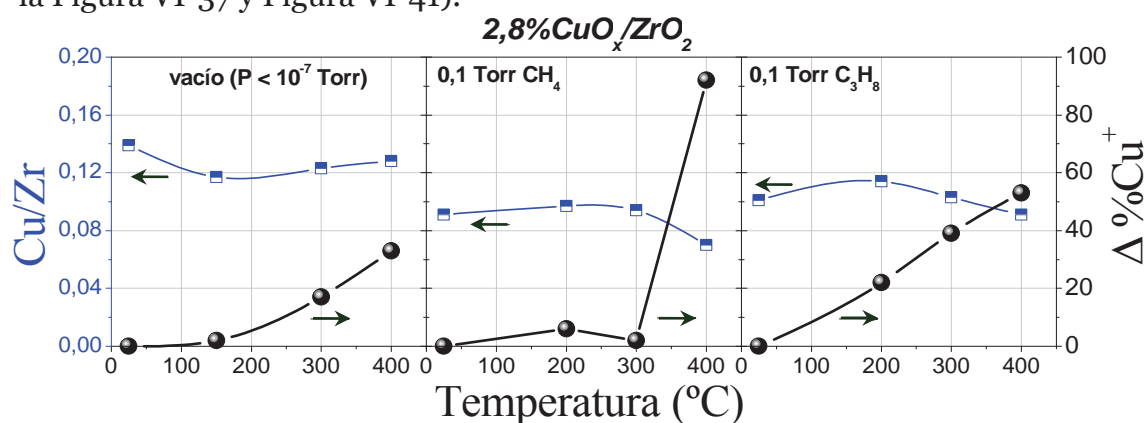


Figura VI-20.- Relación de intensidades  $\text{Cu}/\text{Zr}$  y porcentaje de  $\text{Cu}^+$  en función de la temperatura de tratamiento de la muestra  $2,8\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en condiciones de ultra alto vacío ( $P < 10^{-7}$  Torr).

### VI.3.2. Reactividad de las especies $\text{Cu}^+$ frente a tratamientos térmicos con NO.

Dado el carácter oxidante del NO, se ha considerado interesante estudiar el efecto del calentamiento de las muestras pulverulentas en su presencia,

a temperaturas crecientes. En este caso, se han llevado a cabo los experimentos sobre una muestra con el cobre inicialmente reducido a  $\text{Cu}^+$  (tal y como se ha descrito en el epígrafe precedente).

En la Figura VI-21, se recogen los resultados obtenidos al exponer la muestra  $2,8\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , con un contenido inicial de  $\text{Cu}^+$  del 71%, a 0,1 Torr de NO a temperaturas crecientes desde temperatura ambiente hasta  $350^\circ\text{C}$ . La muestra de partida se obtuvo por tratamiento con 0,1 Torr de propano a  $400^\circ\text{C}$ . El parámetro Auger deducido para la porción de  $\text{Cu}^+$ , 1.847,9 eV, junto con su valor de energía de enlace  $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$  (932,8 eV), sitúan a esta muestra en el diagrama de estado químico (Figura VI-11), en la región correspondiente a  $\text{Cu}^+$  altamente disperso.

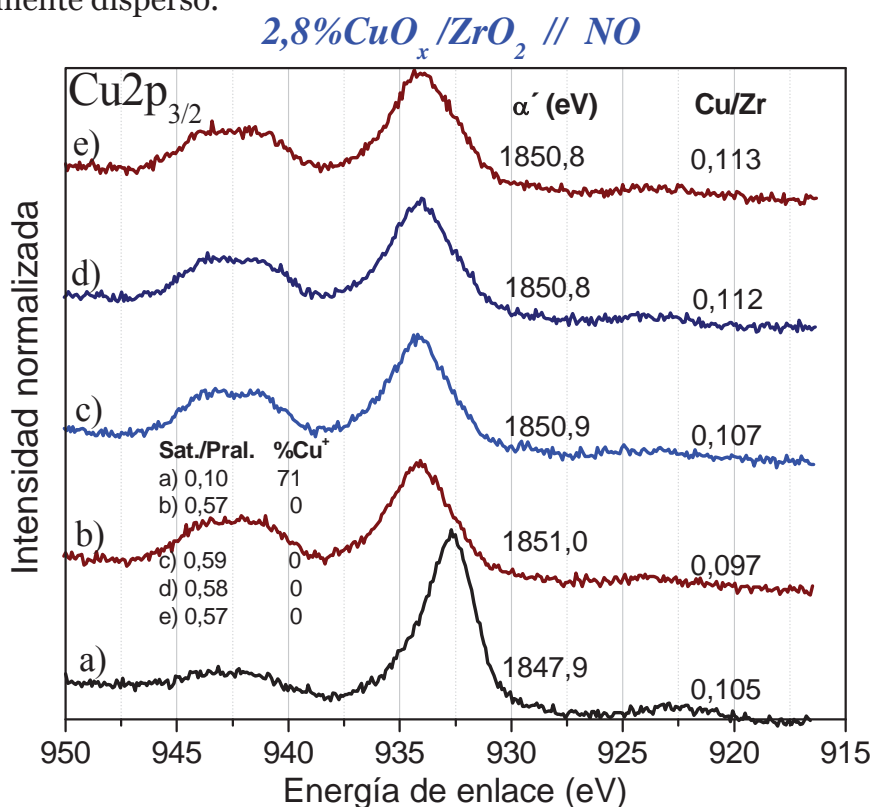


Figura VI-21.- Región  $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$  correspondiente a la muestra  $2,8\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  sometida a los tratamientos con gases (presión total 0,1 Torr), siguientes; a) propano a  $400^\circ\text{C}$ , b) NO a  $25^\circ\text{C}$ , c) NO a  $200^\circ\text{C}$ , d) NO a  $300^\circ\text{C}$ , e) NO a  $350^\circ\text{C}$ .

Puede apreciarse como el tratamiento con NO a temperatura ambiente, produce un aumento en la relación de áreas, entre el pico principal y el satélite, que permanece constante ( $\approx 0,57 \pm 0,02$ ) con los calentamientos sucesivos. El desarrollo del satélite, junto con la nueva posición de la señal  $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$  ( $\approx 934,1$  eV), y el valor de parámetro Auger ( $\approx 1.851$  eV), indican sin lugar a dudas que el NO produce la oxidación del  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cu}^{2+}$ . Se puede concluir, por lo que al equilibrio *redox*  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  se refiere, que el NO se comporta como un oxidante fuerte frente al  $\text{Cu}^+$  disperso sobre  $\text{ZrO}_2$ , en todo el intervalo de temperaturas ensayadas. Comentar por último, que la relación de intensidades Cu/Zr permanece prácticamente constante durante toda la experiencia, aumentando muy ligeramente con los tratamientos, indicando que el grado de dispersión de la fase soportada no sufre cambios significativos.

### VI.3.3. Estado químico del cobre bajo exposición a mezclas de NO e hidrocarburos.

El estudio de la exposición del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con metano y propano, ha puesto de manifiesto como estos hidrocarburos son capaces de reducir las especies  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  con distinta eficacia, en función de la temperatura. Sin embargo, las situaciones más interesantes, de cara a comprender la actividad catalítica de estas muestras, son el tratamiento de las mismas con mezclas NO/hidrocarburo ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  y  $\text{C}_3\text{H}_8$ ). Para ello, se ha utilizado una mezcla NO/ $\text{C}_x\text{H}_y$ , 1:1, que corresponde a las condiciones de reducción en ausencia de oxígeno (Reducción Catalítica).

En la Figura VI-22, se recoge en la parte superior (espectro b), la señal  $\text{Cu}2p_{3/2}$  correspondiente a la muestra  $2,8\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , con la fase soportada inicialmente reducida a  $\text{Cu}^+$ , tras el tratamiento con una mezcla NO/ $\text{CH}_4$  a  $350^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual, recordando lo visto en el Capítulo IV, comienza a ser activo el catalizador en la reacción de reducción catalítica.

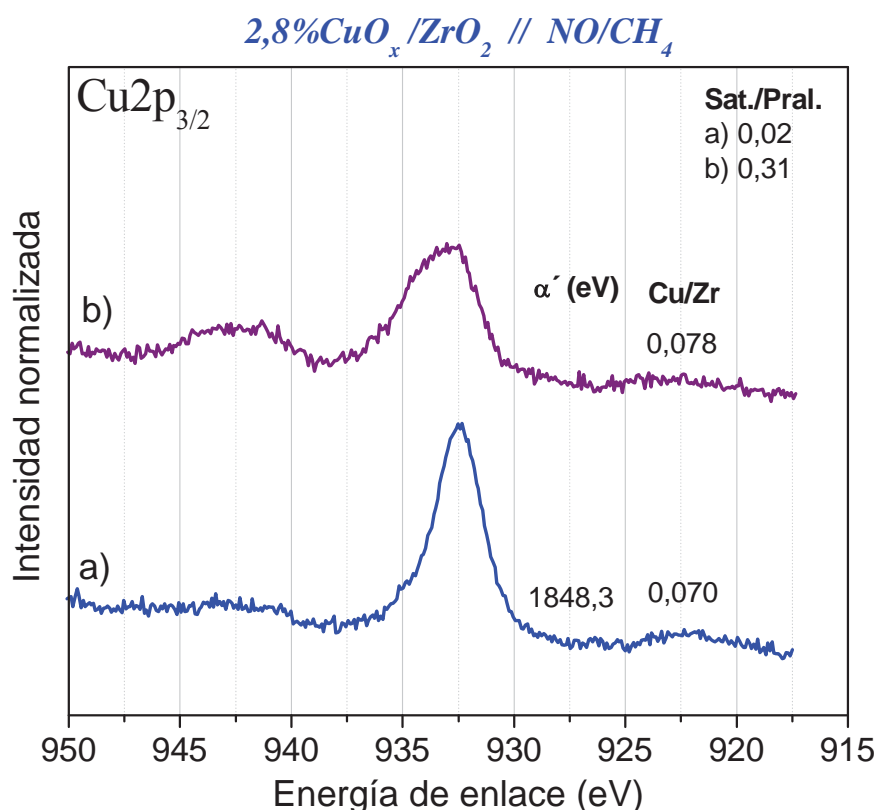


Figura VI-22.- Espectros XPS correspondientes a la región  $\text{Cu}2p_{3/2}$  de la muestra  $2,8\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  sometida a los siguientes tratamientos, a) 0,1 Torr  $\text{CH}_4$  a  $400^\circ\text{C}$ , b) NO/ $\text{CH}_4$  1:1 (presión total 0,2 Torr), a  $350^\circ\text{C}$ .

Como se aprecia, tanto el valor de la relación *Sat./Pral.* (0,31), como la anchura del pico principal, indican la existencia de una mezcla de especies  $\text{Cu}^{2+}$  y previsiblemente,  $\text{Cu}^+$ . Con el fin de cuantificar estas dos especies y la naturaleza exacta de la fase reducida, se ha realizado la ya mencionada substracción de un espectro de  $\text{Cu}^{2+}$  hasta la eliminación completa del satélite. El espectro resta posee una señal  $\text{Cu}2p_{3/2}$  situada a 932,7 eV y un valor de parámetro Auger de 1.848,1 eV, que corresponde a un punto del diagrama de estado químico perteneciente a  $\text{Cu}^+$  con dispersión media. Además, del cálculo realizado se es-

tima que alrededor de un 75% del cobre se encuentra como  $\text{Cu}^{2+}$  y tan solo un 25% como  $\text{Cu}^+$ , en las condiciones experimentales indicadas.

Siguiendo con la misma metodología anterior, pero partiendo de una fase de óxido de cobre oxidada a  $\text{Cu}^{2+}$ , se han llevado a cabo tratamientos térmicos utilizando mezclas NO/Hidrocarburo. El resultado se ilustra en la Figura VI-23, para el caso del propano. Como puede observarse, la exposición de la muestra a la mezcla NO/ $\text{C}_3\text{H}_8$  a  $200^\circ\text{C}$ , origina la aparición de un hombro a la derecha del pico principal  $\text{Cu}2p_{3/2}$ . Este hombro crece a  $300^\circ\text{C}$  y luego desaparece a  $400^\circ\text{C}$ , quedando de nuevo como especie mayoritaria el  $\text{Cu}^{2+}$ . La resta de un patrón de  $\text{Cu}^{2+}$  origina espectros con una señal  $\text{Cu}2p_{3/2}$  en torno a los 932,4 eV y un parámetro Auger de 1.847,4 eV, que se sitúan en el diagrama de estado químico en la zona del  $\text{Cu}^+$  muy disperso. Además es notorio el incremento que experimenta la relación Cu/Zr, indicando una redispersión de la fase activa por este tratamiento. El último espectro (e), obtenido con la mezcla más oxidante, se comentará más adelante en la página 261.

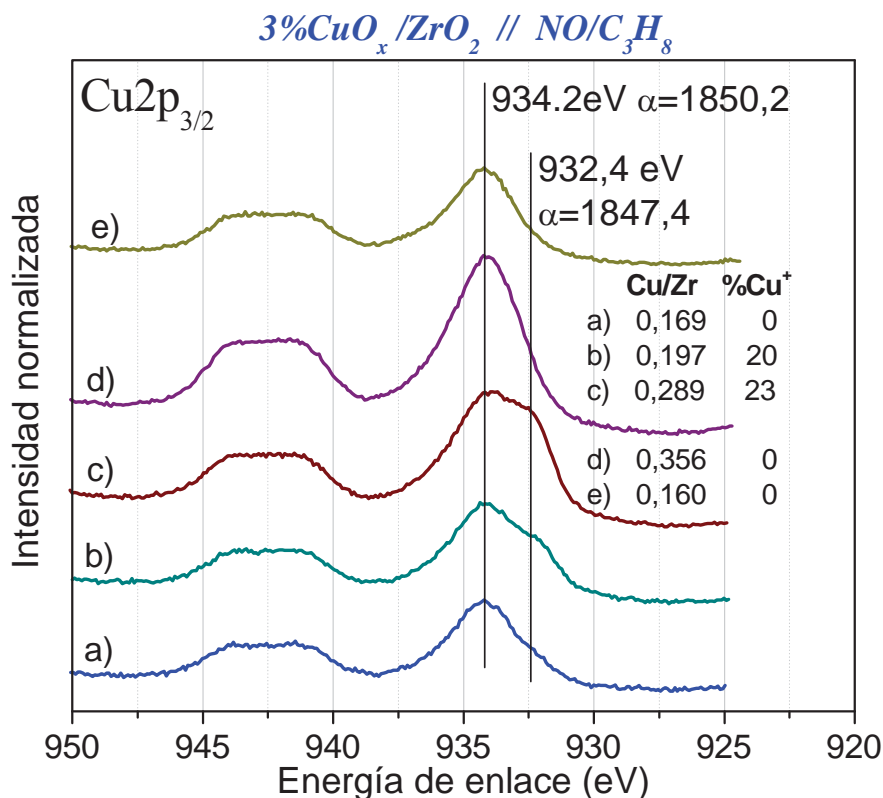


Figura VI-23.- Espectros de fotoelectrones de la región  $\text{Cu}2p_{3/2}$  correspondiente a la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  sometido a mezclas NO/ $\text{C}_3\text{H}_8$  1:1 de 0,2 Torr de presión total, a distintas temperaturas; a)  $25^\circ\text{C}$ , b)  $200^\circ\text{C}$ , c)  $300^\circ\text{C}$ , d)  $450^\circ\text{C}$ , y e) NO/ $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$  (1:1:1) a  $450^\circ\text{C}$ .

A la vista de los resultado previos, donde el comportamiento oxidante del NO se impone al carácter reductor del hidrocarburo a temperaturas superiores a  $300^\circ\text{C}$ , se creyó conveniente verificar el estado del cobre en mezclas NO/Hidrocarburo, más ricas en este último. El resultado queda ilustrado para el caso de mezclas con propano en la Figura VI-24, donde se muestran el espectro de  $\text{Cu}2p_{3/2}$  para mezclas NO/ $\text{C}_3\text{H}_8$  en proporciones de 1:1, 1:2 y 1:2,5; a temperaturas comprendidas entre 400 y  $450^\circ\text{C}$ . También en estas circunstan-



cias, el  $\text{Cu}^{2+}$  es la especie dominante sin que haya indicios de estabilización de  $\text{Cu}^+$ .

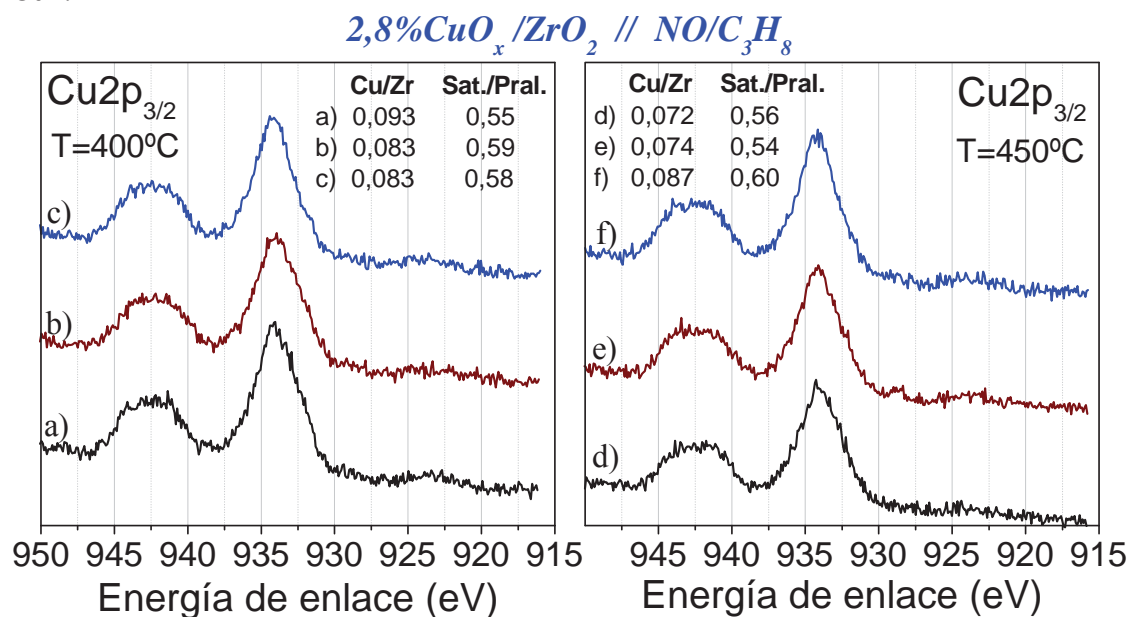


Figura VI-24.- Espectros de fotoelectrones de las regiones  $\text{Cu}2p_{3/2}$  correspondientes a la muestra  $2,8\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  sometida a distintos tratamientos con mezclas gaseosas  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_8$  con una presión total de 0,2; 0,3; ó 0,35 Torr (para las mezclas 1:1; 1:2 y 1:2,5); en las siguientes proporciones: a) 1:1 a  $400^\circ\text{C}$ , b) 1:2 a  $400^\circ\text{C}$ , c) 1:2,5 a  $400^\circ\text{C}$ , d) 1:1 a  $450^\circ\text{C}$ , e) 1:2 a  $450^\circ\text{C}$ , f) 1:2,5 a  $450^\circ\text{C}$ .

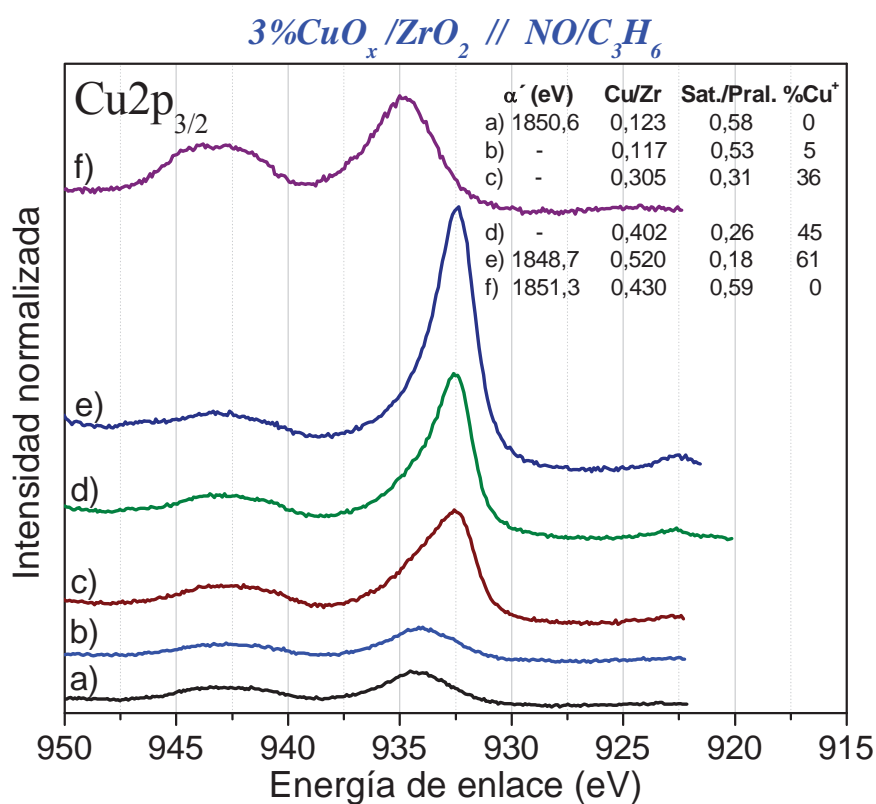


Figura VI-25.- Espectros de fotoelectrones de la región  $\text{Cu}2p_{3/2}$  correspondientes a la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  sometida a mezclas 1:1  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_6$  con una presión total de 0,2 Torr, a temperaturas crecientes; a)  $100^\circ\text{C}$ , b)  $200^\circ\text{C}$ , c)  $300^\circ\text{C}$ , d)  $350^\circ\text{C}$ , e)  $400^\circ\text{C}$ , y f)  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2$  (1:1:1) a  $350^\circ\text{C}$ .

Para finalizar el estudio de los hidrocarburos empleados en la medida de la actividad catalítica, en la Figura VI-25 se recogen los resultados tras someter el sistema catalítico a mezclas equimoleculares de NO y propeno, hidrocarburo éste, más reductor que los anteriores<sup>{Vollhardt y Schore, (1996)}</sup>, lo que podría conseguir la estabilización de la especie de cobre monopositivo. De hecho, como se observa, la reducción de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  es patente a partir de los  $300^\circ\text{C}$ , aumentando con la temperatura, a diferencia de lo observado con las otras mezclas empleadas. También, el grado de dispersión de la fase soportada, puesto de manifiesto por la relación  $\text{Cu}/\text{Zr}$ , sufre un elevado incremento con la temperatura. El espectro (f), se comentará más adelante en la página 261.

A modo de resumen, en la Figura VI-26, se recogen los valores de  $\text{Cu}/\text{Zr}$  y porcentaje de  $\text{Cu}^+$  en función de la temperatura para las distintas mezclas  $\text{NO}/\text{C}_x\text{H}_y$  utilizadas. Notar que aunque en el caso de la mezcla con metano sólo se dispone del dato a  $350^\circ\text{C}$ , no es necesaria la medida experimental a menores temperaturas, ya que este hidrocarburo, como muestra la Figura VI-18, no es capaz de reducir el  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  a temperaturas inferiores a  $300^\circ\text{C}$ .

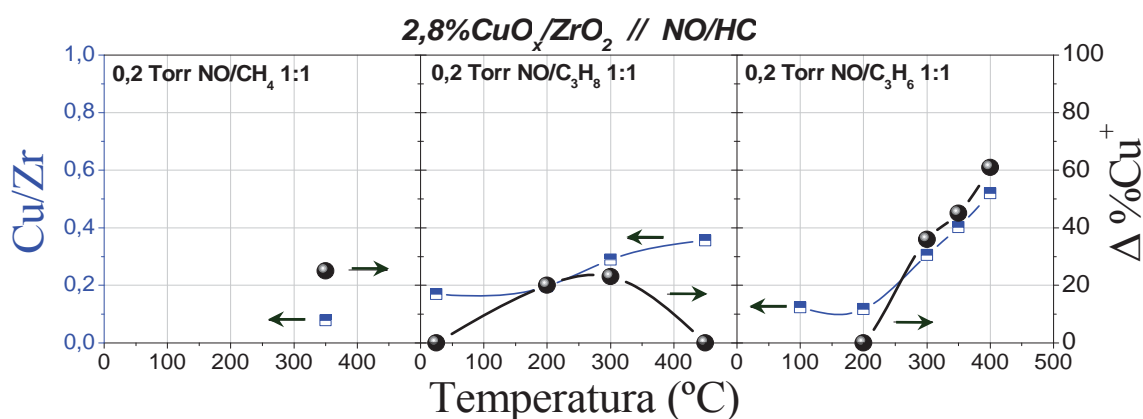


Figura VI-26.- Relación de intensidades  $\text{Cu}/\text{Zr}$  y porcentaje de  $\text{Cu}^+$  en función de la temperatura de tratamiento del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en presencia de un mezclas equimoleculares de  $\text{NO}/\text{C}_x\text{H}_y$  con una presión total de 0,2 Torr.

En general, al aumentar la temperatura del tratamiento se favorece la reducción a  $\text{Cu}^+$ , siendo la mezcla  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_6$  más reductora, la cual, a  $400^\circ\text{C}$  alcanza un 60% de conversión de  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^+$ . La mezcla  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_8$ , manifiesta un poder reductor similar al de la mezcla con metano a  $350^\circ\text{C}$ . En el caso de la mezcla con propeno es evidente que el grado de reducción a  $\text{Cu}^+$ , (puesto de manifiesto por los valores que adoptan la energía de enlace y parámetro Auger del cobre), en la muestra tratada a temperaturas superiores a  $300^\circ\text{C}$ , y el aumento en la dispersión de la fase soportada discurren paralelamente, lo que podría indicar la existencia de un origen común para ambos efectos.

Estos resultados apoyarían la hipótesis planteada en el Capítulo V sobre la formación de depósitos carbonosos en los catalizadores tratados con mezclas  $\text{NO}/\text{HC}$  (metano y propano), o el propio hidrocarburo, como los responsables de la disminución de la banda de absorción infrarroja correspondiente a especies mononitrosilo de cobre (II) (Figuras V-46, V-54 y V-55), y no la reducción a  $\text{Cu}^+$ , como también se planteaba allí. No obstante, en el caso del propano y propeno a ciertas temperaturas, no ensayadas en las experiencias del Capítulo V, se produce en efecto, una reducción parcial del  $\text{Cu}^{2+}$ , lo que daría lugar igualmente a la disminución de dicha especie.

Finalmente, es bastante previsible, que la utilización de mezclas ternarias del tipo  $\text{NO}/\text{C}_x\text{H}_y/\text{O}_2$ , más próximas a las condiciones SCR, y todavía más oxidantes, estabilicen las especies  $\text{Cu}^{2+}$ . Se han ensayado las mezclas  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$  (Figura VI-23, espectro e), y  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2$  (Figura VI-25, espectro f). Como puede observarse, en la mezcla con propano, no se producen cambios en el estado de oxidación del cobre, que ya se encontraba en su más alto estado de oxidación en contacto con la mezcla  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_8$ , si bien se aprecia una disminución de la dispersión, revelado por la obtención de una razón  $\text{Cu}/\text{Zr}$  más baja, del orden del valor que presenta la muestra originalmente. Más interesante es la mezcla con propeno, puesto que en ausencia de oxígeno, el tratamiento con mezclas  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_6$  a temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$  se produce la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ . En este caso la presencia de oxígeno en dicha mezcla a  $350^\circ\text{C}$ , origina la oxidación completa de las especies de cobre presentes, como era previsible, registrándose además una ligera disminución de la dispersión del material, no tan significativa como la producida por la mezcla de reacción  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ .

De nuevo, en referencia a los espectros de *espectroscopia infrarroja* tras los tratamientos con mezclas  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{HC}$  (Capítulo V), la disminución de la especie  $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$  (Figura V-49 y siguientes, y Figura V-56 y siguientes), probablemente se deba a la decoración de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  con depósitos carbonosos, o a una reactividad acusada del mononitrosilo de cobre (II), con el oxígeno o el hidrocarburo presente en la fase gaseosa.

En resumen, todos los experimentos de exposición del sistema catalítico  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  a mezclas de los hidrocarburos  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  y  $\text{C}_3\text{H}_6$  con NO, permiten apuntar a la existencia de un equilibrio reversible de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^+$  en este sistema catalítico en las condiciones de reacción estudiadas. Aunque en presencia de NO puro, la especie mayoritaria es el  $\text{Cu}^{2+}$ , incluso a temperatura ambiente, la adición de hidrocarburo es capaz de estabilizar cantidades significativas de  $\text{Cu}^+$ , en proporción variable según la naturaleza del hidrocarburo y la temperatura de reacción. Así, cuando el hidrocarburo es propano, el intervalo de estabilidad del  $\text{Cu}^+$  se restringe a  $200\text{-}300^\circ\text{C}$ , mientras que con propeno, de mayor poder reductor se alcanzan proporciones elevadas de  $\text{Cu}^+$  ( $\approx 60\%$ ) a temperaturas del orden de  $400^\circ\text{C}$ . En el caso del propano, es reseñable que las especies  $\text{Cu}^+$  se forman bajo la mezcla  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_8$  en un intervalo de temperatura donde hay menos conversión de NO en  $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CR}$  (véase los resultados catalíticos del Capítulo IV). En las condiciones de reacción HC-SCR, donde además de NO e hidrocarburo existe un porcentaje significativo de oxígeno, el carácter más oxidante de la mezcla hace que sea el  $\text{Cu}^{2+}$  la única especie detectada por XPS. No obstante, puesto que la caracterización por esta técnica se hace en condiciones similares, pero no idénticas a las de reacción, no se puede excluir que las especies  $\text{Cu}^+$  intervengan como intermedios de reacción, especialmente en el caso de mezclas con propeno.

#### *VI.4. Estudio por XPS de la interacción Cu/carbón en relación con la actividad de los catalizadores $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .*

Una de las hipótesis que aparecen frecuentemente en la bibliografía especializada sobre HC-SCR, es que los hidrocarburos empleados como reductores pueden originar depósitos de naturaleza carbonosa sobre la superficie del

material catalítico. El papel que estos depósitos puedan desempeñar en la actividad catalítica ha sido motivo de controversia<sup>{Pârvulescu y col., (1998); Shelef, (1995)}</sup>, habiéndose sugerido que pueden actuar como veneno en los procesos de eliminación de NO<sub>x</sub>, si se produce su acumulación en grandes cantidades, o incluso su participación directa en el mecanismo de eliminación de los óxidos de nitrógeno. En ninguno de los experimentos descritos en la sección precedente fue posible detectar por XPS y siguiendo la señal de C1s, variaciones significativas en la concentración superficial y naturaleza química del carbón, cualquiera que fuere la composición de la mezcla de reacción (metano, propano, propeno, con o sin NO), a pesar de la detección de dichos depósitos orgánicos, realizada en el capítulo anterior mediante *espectroscopia infrarroja*.

A modo de ilustración, en la Figura VI-27, se recoge la evolución de la señal de C1s en diversas condiciones de mezcla con metano. Como puede observarse, la concentración superficial de carbono es muy baja en todas las situaciones estudiadas, y la señal de C1s se encuentra escindida en dos picos, uno de ellos, localizado en torno a los 289 eV, corresponde a especies carbonatos o carboxilatos<sup>{Moulder y col., (1992)}</sup>, y posee una intensidad muy baja durante todos los tratamientos. Estas especies también han sido detectadas por *espectroscopia de absorción infrarroja* (véase Capítulo III y Capítulo V). El segundo y más intenso, aparece aproximadamente a 285 eV, y corresponde a carbono de tipo grafito<sup>{Moulder y col., (1992)}</sup>, e hidrocarburos. Como cabe esperar, el tratamiento de calentamiento a vacío origina una leve disminución de la señal C1s asociada a carbono grafito, mientras que la señal de carbonatos, más débil de partida, desaparece casi por completo. Por el contrario, el tratamiento con metano a 400°C provoca un débil incremento del área del pico de grafito, que probaría la formación de coque. Finalmente, como se refleja en el espectro d), correspondiente al tratamiento con una mezcla 1:1 de NO y metano, la señal C1s disminuye ligeramente en comparación con el tratamiento anterior, indicando que en las condiciones de mezcla, el NO es capaz de eliminar al menos parcialmente los depósitos de grafito previamente formados en la superficie del catalizador.

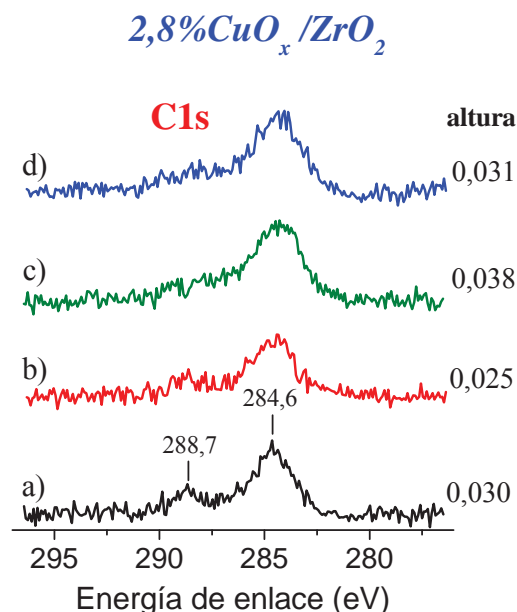


Figura VI-27.- Señales C1s correspondientes a la muestra 2,8%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, sometida a los siguientes tratamientos: a) original, b) vacío, 400°C, c) 0,1 Torr CH<sub>4</sub>, 400°C, d) 0,2 Torr NO/CH<sub>4</sub> 1:1, 350°C.

Variaciones semejantes, siempre muy escasas, se detectaron cuando se substituyó el metano por propano o propeno. En definitiva, en experimentos con muestras pulverulentas, no ha sido posible establecer variaciones significativas en el contenido de carbón de coque. Además, y puesto que de formarse éste, podría situarse tanto sobre la superficie de las partículas de cobre como sobre la superficie libre del soporte, se ha considerado de interés el realizar experimentos con un sistema modelo consistente en Cu depositado sobre grafito. Se pretende con ello clarificar la interacción entre especies carbonosas, iones cobre y NO en la superficie de un catalizador real.

El estudio se ha llevado a cabo comparando el comportamiento del sistema Cu/grafito con el del grafito libre de cobre. Los espectros se han calibrado y normalizado en intensidad con respecto a la señal de C1s (284,5 eV E.E.). Es conocido que la deposición de cobre por evaporación sobre grafito origina la formación de pequeñas partículas de cobre<sup>{Jirka, (1990); Chu y Schmidt, (1992)}</sup>. La cantidad de cobre depositada en el experimento, expresada por la relación Cu/C, ha sido de 0,130; lo que supondría 1,2 monocapas equivalentes de Cu supuesto que este se reparta según el modelo de *Frank van der Merwe* o de crecimiento monocapa a monocapa<sup>{Werckmann y col., (1981)}</sup>. En la Figura VI-28 se recogen los espectros correspondientes a la región N1s tras la adsorción de 0,1 Torr de NO a distintas temperaturas tanto para el sistema Cu/grafito, como para el grafito.

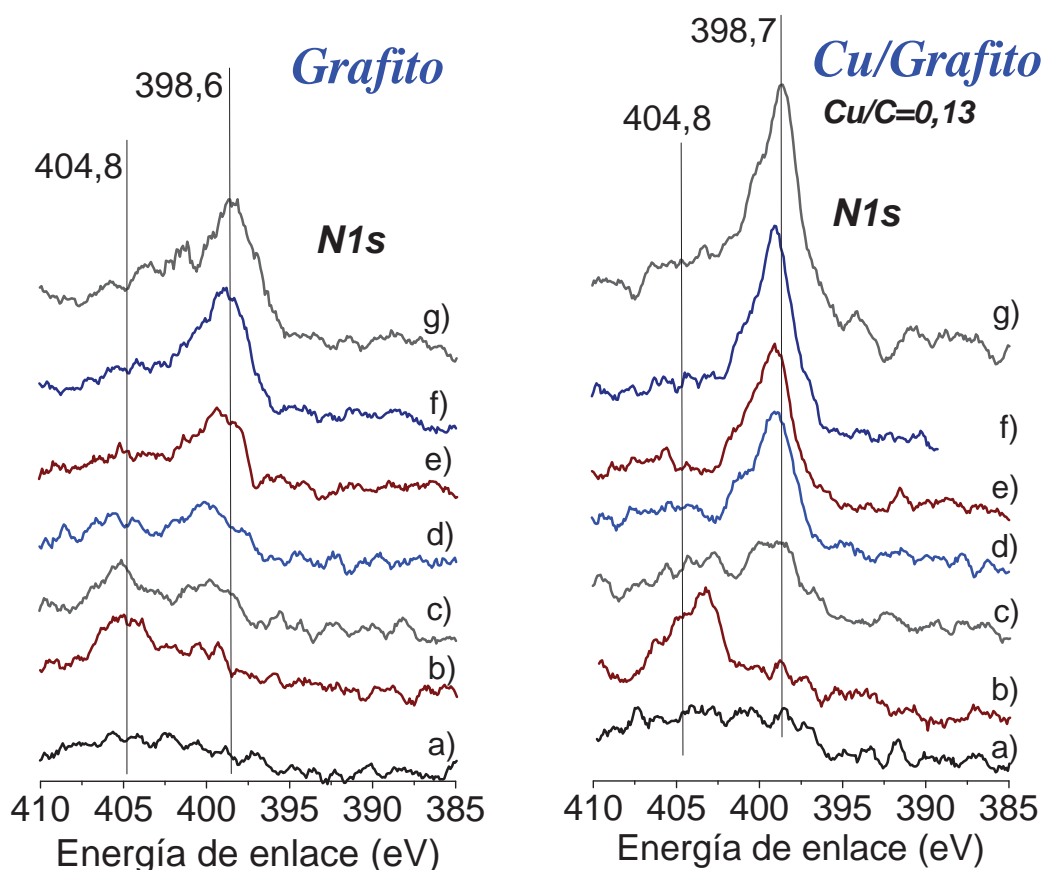


Figura VI-28.- Espectros de fotoelectrones correspondientes a la región N1s en el sistema grafito (izquierda) y Cu/grafito (derecha) tras distintos tratamientos con 0,1 Torr de NO: a) muestra original, b) 25°C, c) 100°C, d) 200°C, e) 300°C, f) 375°C y g) 450°C.

Examinando en primer lugar lo ocurrido con el grafito libre de cobre, (parte izquierda de la Figura VI-28), tras la exposición a NO a temperatura



ambiente, aparece un pico a 404,8 eV. Este valor debe atribuirse a una especie de nitrógeno oxidada, como podría ser  $-\text{C-NO}_x$  {Moulder y col., (1992)}. Al elevar la temperatura por encima de 200°C, se desarrolla otro pico situado a 398,6 eV. Esta segunda señal, cuya intensidad parece crecer con la temperatura, es la mayoritaria a temperaturas superiores a los 300°C. Su energía de enlace permite adscribirla a especies con el grupo  $-\text{CN}$  {Moulder y col., (1992)}. Según esto, y al igual que lo observado por *espectroscopia infrarroja* en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , la interacción del NO a alta temperatura con el grafito podría resultar en la reducción parcial de esta molécula, formando especies del tipo  $-\text{CN}$  ancladas en la superficie gráfica (véase Capítulo V, Figura V-55 y texto adjunto). Una consecuencia directa de este proceso sería la oxidación de la superficie del grafito, originando diversas especies de carbonos parcialmente oxigenados y en último término  $\text{CO}_2$ . En cuanto al sistema  $\text{Cu}$ /grafito, su comportamiento es muy similar al descrito para el grafito puro, formándose igualmente especies con los grupos funcionales  $-\text{C-NO}$  y  $-\text{CN}$  en los mismos intervalos de temperatura, pero mostrando picos más intensos en todas las circunstancias, como se refleja en la Figura VI-29. En ella se han incluido las relaciones de intensidades N/C deducidas a partir de las áreas de los picos de fotoelectrones N1s y C1s (en el caso de la región N1s se han incluido para el cálculo las dos señales presentes).

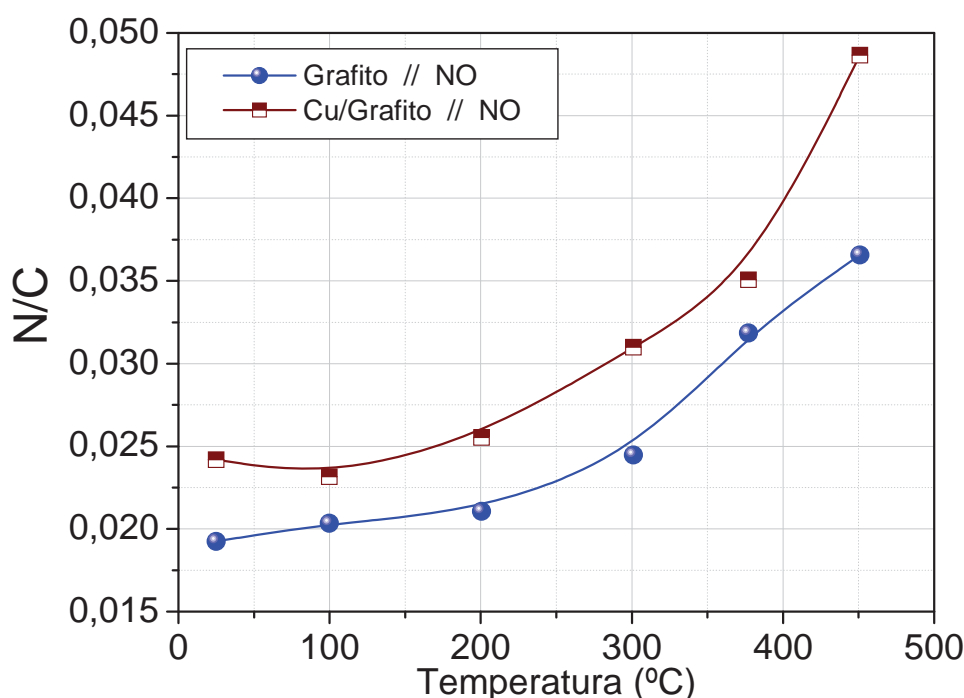


Figura VI-29.- Relación de intensidades N/C en función de la temperatura de exposición a 0,1 Torr de NO de los sistemas grafito (círculo) y  $\text{Cu}$ /grafito (cuadrado).

Esta particularidad sugiere que el cobre influye favorablemente en la activación de los procesos de adsorción de NO sobre grafito. Tanto en una muestra como en otra, la transformación de las especies  $-\text{C-NO}$  en las  $-\text{CN}$  ocurre en el intervalo 100-200°C, siendo también más acusado en presencia de cobre.

En el caso de la muestra metalizada, se han registrado también las regiones  $\text{Cu}2p_{3/2}$  y  $\text{Cu}L_{3VV}$ . Como puede apreciarse en la Figura VI-30, la forma espectral de estas señales cambia nítidamente justo tras la exposición de la muestra a NO a temperatura ambiente, en especial la señal Auger.



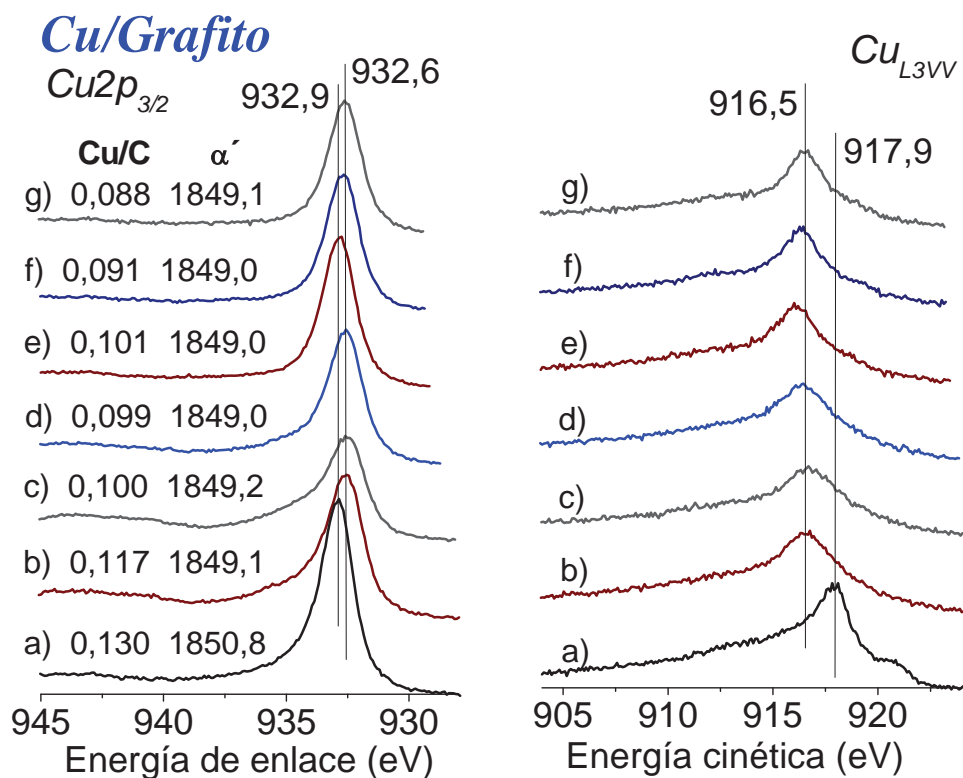


Figura VI-30.- Espectros de fotoelectrones de las regiones  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (izquierda) y  $\text{Cu}_{L3VV}$  para el sistema Cu/grafito expuesto a 0,1 Torr de NO a distintas temperaturas: a) original, b) 25°C, c) 100°C, d) 200°C, e) 300°C, f) 375°C, g) 450°C.

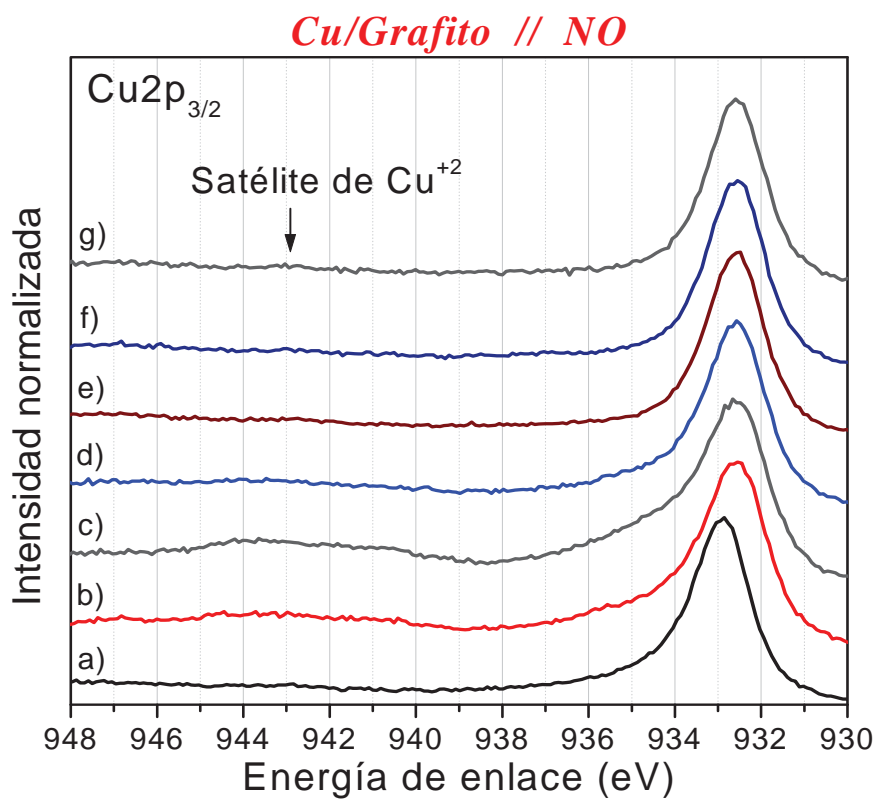


Figura VI-31.- Espectros de fotoelectrones de la región  $\text{Cu}2p_{3/2}$  normalizados entre sí en altura, correspondientes al sistema Cu/grafito sometido a tratamientos con 0,1 Torr de NO: a) original, b) 25°C, c) 100°C, d) 200°C, e) 300°C, f) 375°C, g) 450°C.

La forma de los picos y sus parámetros electrónicos de energía de enlace y parámetro Auger sugieren, conforme al diagrama de estado químico obtenido en el epígrafe VI.2.3 de este capítulo, que el cobre, se encuentra inicialmente como  $\text{Cu}^0$  relativamente disperso y que se transforma casi totalmente en  $\text{Cu}^+$ , con cubrimiento parcial del mismo por adsorción o por aglomeración de la fase (disminución de la razón  $\text{Cu/C}$ ), tras la exposición al NO a temperatura ambiente. El calentamiento a mayores temperaturas en presencia de NO produce un continuo decrecimiento de la intensidad de las señales, indicando cierta aglomeración de las partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  o su *decoración* o enterramiento por una capa de carbón.

Examinando en detalle la forma del pico  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , tal y como se hace en la Figura VI-31, se observa en la zona de alta energía de enlace, que junto al  $\text{Cu}^+$  se ha formado una pequeña cantidad de especies  $\text{Cu}^{2+}$  tras la exposición a bajas temperaturas. Sin embargo por encima de  $100^\circ\text{C}$ , la especie  $\text{Cu}^+$  es la única estabilizada, lo que indica que el propio carbón del soporte reduce el cobre a especies monovalentes en estas condiciones.

También se ha seguido la evolución de la señal debida al oxígeno durante los tratamientos, representándose en la Figura VI-32 los correspondientes espectros de O1s de la muestra metalizada y sin metalizar. El primer aspecto a destacar de ellos es que la cantidad de oxígeno aumenta sistemáticamente en función de la temperatura del tratamiento.

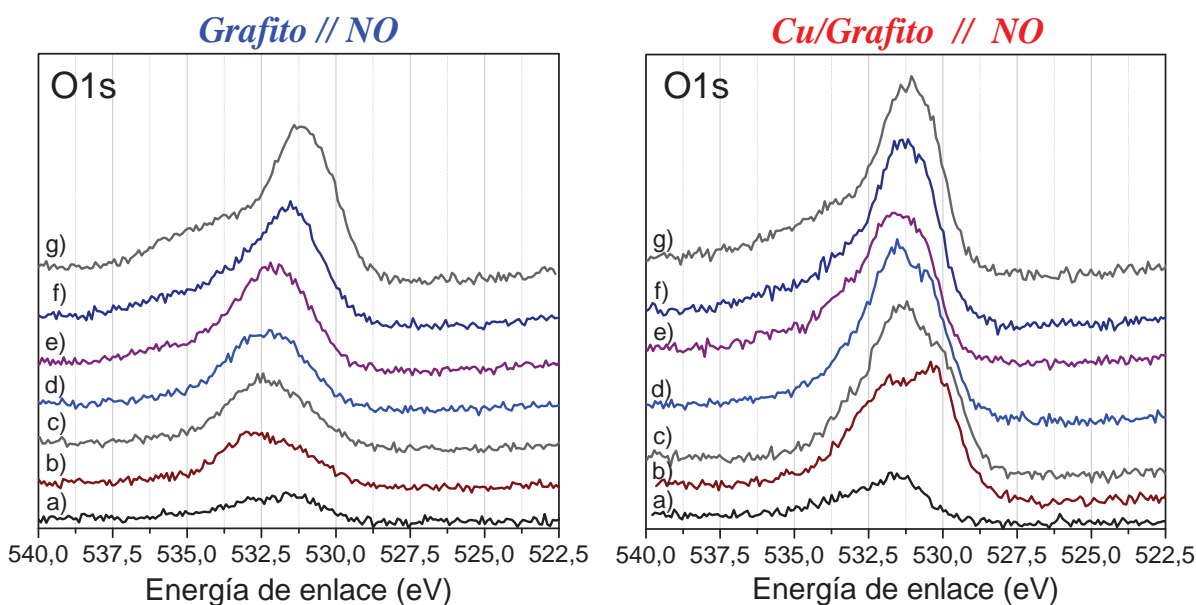


Figura VI-32.- Espectros de fotoelectrones de la región O1s correspondientes a las muestras Cu/grafito (izquierda), y grafito (derecha), sometidas a tratamiento con 0,1 Torr de NO, a distintas temperaturas; a) original, b)  $25^\circ\text{C}$ , c)  $100^\circ\text{C}$ , d)  $200^\circ\text{C}$ , e)  $300^\circ\text{C}$ , f)  $375^\circ\text{C}$ , y g)  $450^\circ\text{C}$ .

La forma que presentan los espectros O1s es en todos los casos muy ancha, apareciendo picos y hombros en torno a  $\approx 530,5$ ,  $\approx 531,5$  y  $533,5$  eV. La adscripción de cada una de estas especies no es tarea fácil, y conviene tener en cuenta toda la información espectral disponible tanto cualitativa ( $\text{N}1s$ , O1s  $\text{Cu}2p$ ), como cuantitativamente. Respecto a este último aspecto, en la Tabla VI-2 se recogen las relaciones cuantitativas establecidas entre los distintos

elementos detectados en ambas muestras y en las diversas situaciones experimentales abordadas. Como se observa en ella, la cantidad de oxígeno en las muestras es siempre mayor que la de nitrógeno para todas las temperaturas registradas. Debido a que la molécula de NO es la única fuente de oxígeno existente en las condiciones del experimento, este resultado sugiere que dicho compuesto reacciona disociativamente y que, contrariamente al oxígeno, la mayoría del nitrógeno se transforma en N<sub>2</sub>, desorbiéndose.

Experimentos modelo de crecimiento de Cu<sub>2</sub>O sobre SiO<sub>2</sub>{Espinós y col., (2002)}, han mostrado que el oxígeno de Cu<sub>2</sub>O aparece a 531,3 eV, mientras que las especies de oxígeno ligadas a carbón, (–C=O, –C–O–, –COOH, etc.), aparecen entre 531,6 (–C–OH) y 532,9 eV (–C=O){Desmoni y col., (1990)}, y el oxígeno de grupos hidroxilo a 531,2–531,5 eV, el de agua quimisorbida y fisisorbida a 533–534 eV{Gardner y col., (1995)}, y el oxígeno ligado a nitrógeno en nitratos y nitritos aparece a 533–534 eV{Moulder y col., (1992)}.

Tabla VI-2.- Relaciones de intensidad O/C y N/C para los sistemas grafito y Cu/grafito, sujetos a tratamientos con 0,1 Torr de NO a las temperaturas indicadas.

	Grafito			Cu/grafito				
T (°C)	N/C	O/C	N/O	N/C	O/C	N/O	Cu/C	O/Cu
<b>25</b>	0,019	0,044	0,432	0,024	0,111	0,216	0,117	0,949
<b>100</b>	0,020	0,054	0,370	0,023	0,125	0,184	0,100	1,250
<b>200</b>	0,021	0,052	0,404	0,026	0,123	0,211	0,099	1,242
<b>300</b>	0,024	0,084	0,286	0,031	0,111	0,279	0,101	1,099
<b>375</b>	0,032	0,099	0,323	0,035	0,138	0,254	0,091	1,516
<b>450</b>	0,037	0,129	0,287	0,049	0,139	0,353	0,088	1,580

*A priori*, y teniendo en cuenta que tanto el contenido de cobre como el de nitrógeno ligado a oxígeno (pico a ≈404 eV en la Figura VI-28), representan sólo una pequeña fracción de los átomos superficiales, la señal de oxígeno debería estar dominada por contribuciones debidas a especies de este elemento ligadas al grafito. Sin embargo, comparando los espectros de N1s y O1s (Figura VI-28 y Figura VI-32), cabría suponer que la señal de O1s que aparece en la situación b) a 530,5 eV estaría asociada a la de nitrógeno que aparece a 405 eV, pues ambas son estables en el mismo intervalo de temperaturas. En este sentido, la mayor intensidad de la componente a 530,5 eV en el caso de la muestra metalizada, podría ser consecuencia de la mayor reactividad de este sistema frente al NO. En cuanto al resto del O1s, sólo una parte puede asociarse al Cu<sup>+</sup>, dado que la razón O/Cu es superior a 1 para temperaturas superiores a 200°C (cuando ya no existiría O ligado a N), y esta razón llega incluso a ser mayor de 2 a 450°C. De hecho, volviendo de nuevo a la Tabla VI-2, en la muestra de grafito puro se detectan cantidades importantes de oxígeno que no puede estar ligado a nitrógeno (temperaturas superiores a 200°C), conforme con los espectros de este elemento recogidos en la Figura VI-32. No queda otra opción por tanto, de que parte de ese oxígeno se halle como H<sub>2</sub>O (y –OH), o ligado a carbón en forma de grupos cetónicos, carboxílicos o alcohólicos.

Con la finalidad de ahondar en esta última hipótesis, se ha examinado en detalle los espectros de C1s, representados en la Figura VI-33. Para poner de relieve las posibles diferencias, se han representado superpuestas y normalizadas de altura los espectros de la muestra original y tratada con NO a 25 y

450°C. Como puede observarse, no es posible apreciar cambios significativos en la forma de la señal, ni la aparición de bandas en la zona de alta energía de enlace, lo que podría haber confirmado la formación de especies de oxígeno enlazado a carbono en la superficie del grafito durante los tratamientos con NO {Desimoni y col., (1990)}. Únicamente, tras el tratamiento con NO a 450°C aparece una señal en torno a 293 eV que podría corresponder a C1s de especies carboxilato {Moulder y col., (1992)}, o incluso K2p {Moulder y col., (1992)}, como consecuencia de la segregación hacia la superficie de impurezas de potasio procedentes del interior del grafito.

No obstante, a la vista de estos resultados no es posible descartar completamente la formación de especies oxidadas de carbono en la superficie del material, puesto que la señal C1s del sustrato es tan intensa, que hace imposible la observación de otras señales, que han de ser muy débiles por corresponder a especies que se encuentran en muy baja concentración.

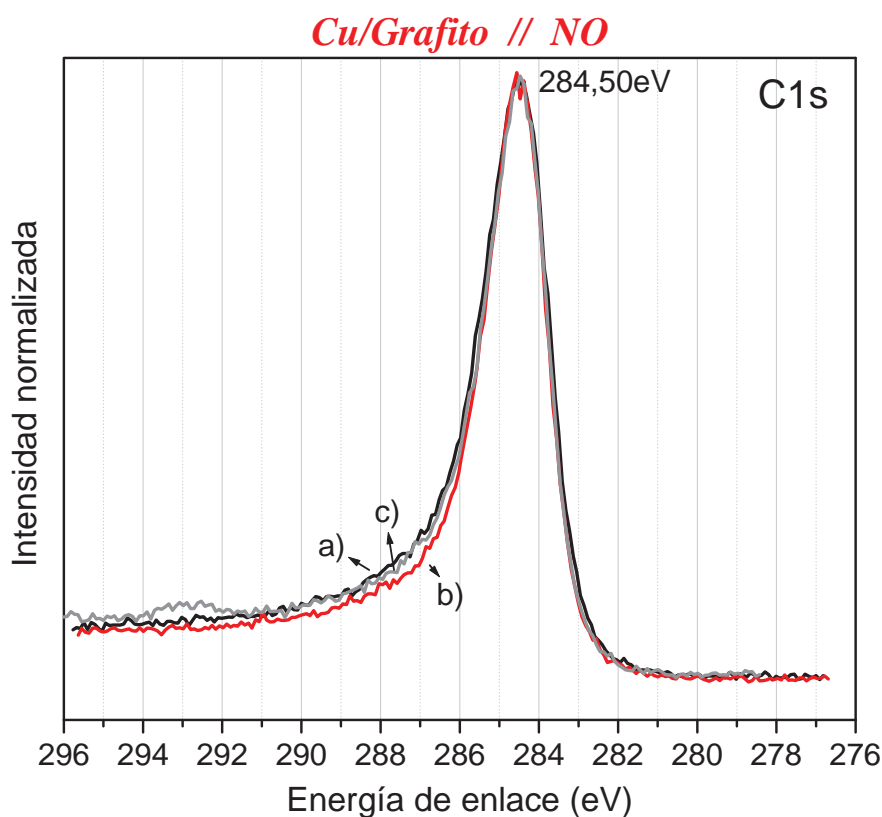


Figura VI-33.- Espectro XPS correspondiente a la región C1s, a) Original, b) NO 25°C, c) NO 450°C.

Para terminar, es importante destacar que la detección de especies –CN, viene a confirmar los resultados anteriores de *espectroscopia infrarroja*, donde se observaba la banda de absorción de este grupo funcional en el sistema 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, tras someter depósitos carbonosos adsorbidos en su superficie a tratamientos térmicos con NO a temperaturas superiores a 200°C (véase Capítulo V, Figura V-55). Por tanto estos resultados constituyen una importante prueba sobre la reactividad entre el NO y especies orgánicas (coque), fenómeno planteado frecuentemente en la bibliografía especializada {Okuhara y Tanaka, (1986); Nazaki y col., (1977); Imai y col., (1993); Wang y col., (1992); Kakuta y col., (1991); Yang y col., (2000)}.

## VI.5. Estudio XAS del sistema $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ en condiciones de reacción.

La caracterización del estado fisicoquímico del sistema  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en condiciones de reacción se ha completado mediante un estudio a presión atmosférica por *espectroscopia de absorción de rayos X (XAS)*. Para ello, y como se ha descrito con detalle en el Capítulo II, se han realizado tratamientos térmicos hasta  $500^\circ\text{C}$  con mezclas de  $\text{NO}$ , oxígeno e hidrocarburos (metano, propano y propeno), utilizando una celda de transmisión equipada con ventanas de “Kapton”. Los espectros XAS se han registrado en presencia de la fase gaseosa, tras su enfriamiento hasta temperatura ambiente.

### VI.5.1. Estudio del estado químico del cobre tras los tratamientos con metano.

En la Figura VI-34 se presentan los espectros generales XAS obtenidos para el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos que se indican en el pie de figura, en el intervalo  $8.800\text{--}10.100\text{ eV}$  correspondiente a la región XANES y EXAFS del umbral  $K$  del cobre ( $8.982\text{ eV}$ ), donde puede apreciarse además, otro umbral de absorción a  $9.565\text{ eV}$ , correspondiente a impurezas de hafnio presente en el soporte de óxido de circonio utilizado, lo que reduce el intervalo de energía útil para la zona EXAFS a aproximadamente  $550\text{ eV}$  ( $9.000\text{--}9.550\text{ eV}$ ).

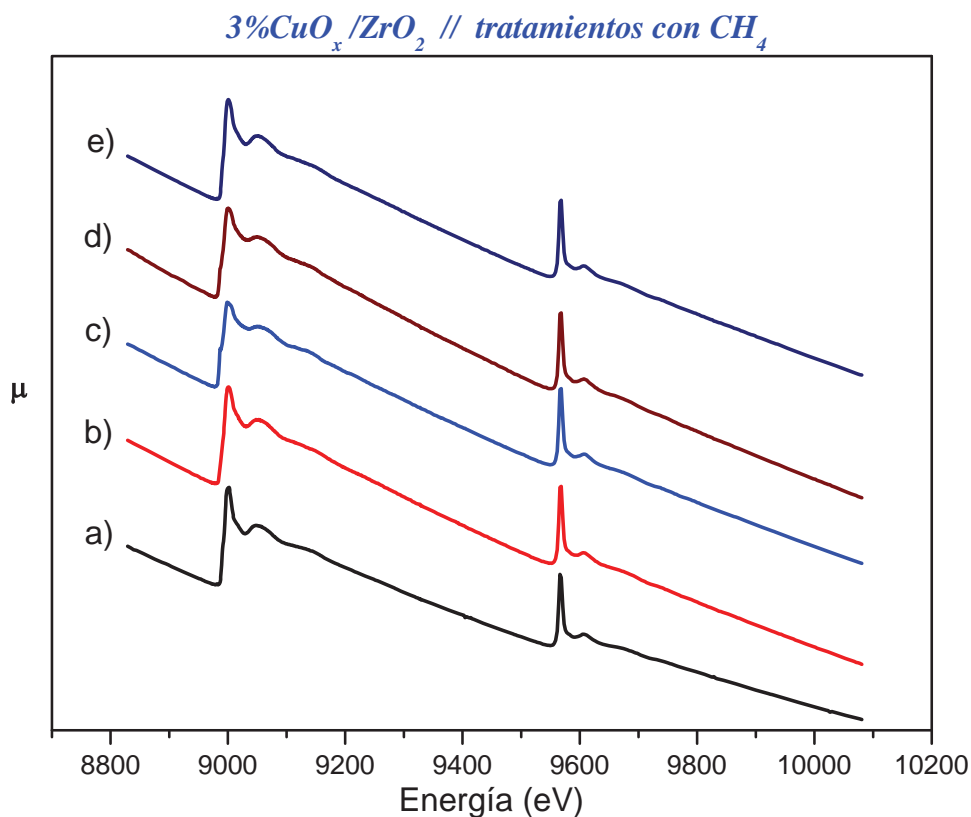


Figura VI-34.- Espectros XAS correspondientes a la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , obtenidos a  $25^\circ\text{C}$  tras los tratamientos: a)  $\text{O}_2/\text{He}$   $300^\circ\text{C}$ , b)  $\text{CH}_4/\text{He}$   $300^\circ\text{C}$ , c)  $\text{CH}_4/\text{He}$   $500^\circ\text{C}$ , d)  $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{He}$   $500^\circ\text{C}$ , e)  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$   $500^\circ\text{C}$ .

Ya en el espectro general se observan cambios durante los tratamientos térmicos, especialmente con la mezcla  $\text{CH}_4/\text{He}$  a  $500^\circ\text{C}$ , cambios que son mucho más evidentes en la Figura VI-35, donde se muestra la región XANES de estos espectros (izquierda), junto con la función derivada de los mismos (derecha), donde aparecen más claramente las características de cada espectro. Aquí, se han incluido los espectros correspondientes a  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}$  metálico\*.

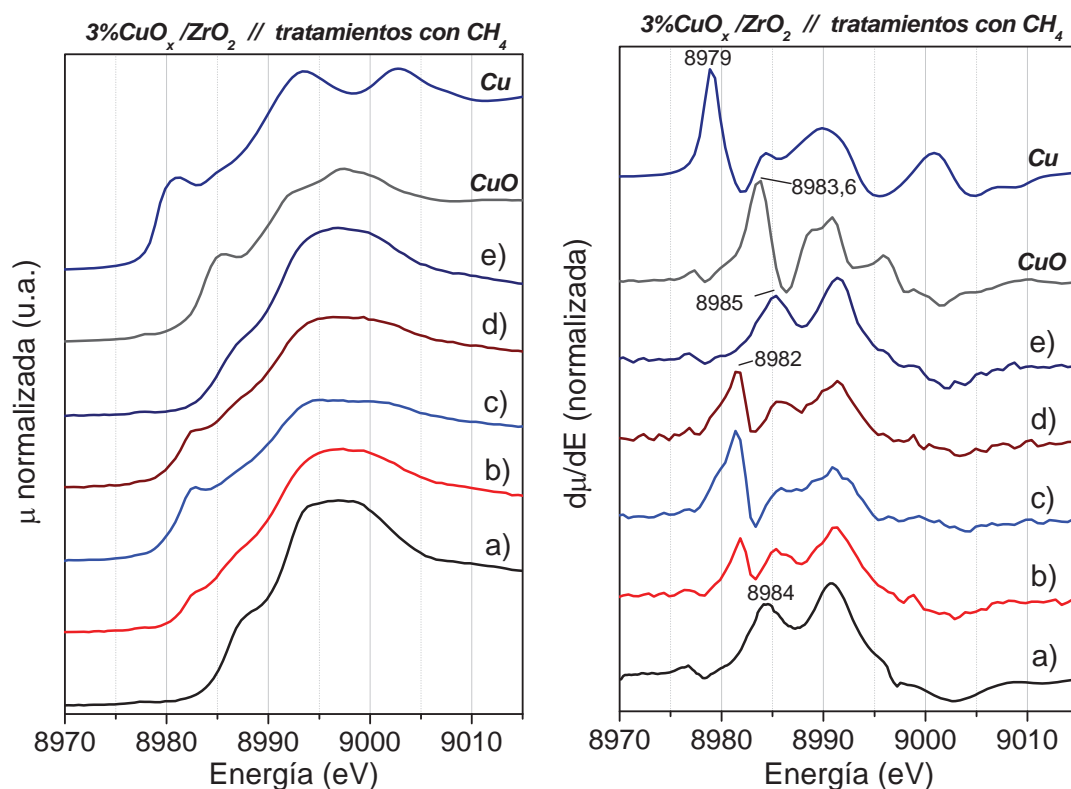


Figura VI-35.- Espectros XANES normalizados (izquierda) y primera derivada (derecha), correspondientes al umbral  $\text{Cu K}$  de  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , tratado en las siguientes condiciones: a)  $\text{O}_2/\text{He}$   $300^\circ\text{C}$ , b)  $\text{CH}_4/\text{He}$   $300^\circ\text{C}$ , c)  $\text{CH}_4/\text{He}$   $500^\circ\text{C}$ , d)  $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{He}$   $500^\circ\text{C}$ , e)  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$   $500^\circ\text{C}$ .

El tratamiento inicial del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  con oxígeno a  $300^\circ\text{C}$  (espectro a), tras el que predominan las especies  $\text{Cu}^{2+}$ , de acuerdo con los datos previos de TPR (Capítulo III), y XPS (Capítulo III y VI), da lugar a un espectro XANES de distintas características al obtenido para el  $\text{CuO}$  másico, poniendo de manifiesto que en estas condiciones la fase de óxido de cobre (II) presente, está afectada por la interacción con la superficie del soporte, de acuerdo con la menor temperatura de reducción observada por TPR (Figura III-25), reflejando una modificación importante de sus características fisicoquímicas. A pesar de estas diferencias, tanto en el catalizador oxidado como en la referencia de óxido de cobre se pueden observar dos máximos en la derivada del espectro XANES (derecha), a aproximadamente 8.984 y 8.991 eV, máximos que como se mostrará más adelante, pueden utilizarse para detectar la presencia de cobre divalente{Huang y col., (2003) ;Okamoto y col., (1998) ;Okamoto y col., (1997)}.

\* Los espectros generales XAS correspondientes a los compuestos  $\text{Cu}$  metálico y  $\text{CuO}$  másico, utilizados como referencia, pueden consultarse en la Figura III-22.



El tratamiento posterior con metano a 300°C modifica el espectro XANES, que se aprecia más claramente en la función derivada por la aparición de un nuevo máximo a  $\approx 8.982$  eV, una posición intermedia a la de las referencias de CuO y Cu metálico, y que podría corresponder a la formación de una fase reducida de óxido de cobre (I) {Huang y col., (2003) ;Okamoto y col., (1998); Okamoto y col., (1997)}. Es importante destacar que en las experiencias similares realizadas por XPS (Figura VI-20), no se observa reducción alguna a esta temperatura, debido probablemente a las diferencias experimentales existentes entre una y otra técnica espectroscópica. El tratamiento a 500°C en metano produce un aumento importante en la intensidad de este máximo, acompañado de un hombro en posiciones próximas a las que corresponden a cobre metálico (8.979 eV), mostrando por tanto que en estas condiciones coexisten especies de Cu<sup>0</sup> y Cu<sup>+</sup> en la superficie del soporte de óxido de circonio.

La introducción de la mezcla NO/CH<sub>4</sub>/He a 500°C (espectro *d*), condiciones equivalentes a las de la reacción CR, revierte parcialmente el estado del cobre, disminuyendo la intensidad del máximo asignado a especies Cu<sup>0</sup> y Cu<sup>+</sup>. Finalmente el tratamiento en condiciones SCR con la mezcla de reacción NO/O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/He a 500°C (espectro *e*), da lugar a un espectro similar al inicial, mostrando que en estas condiciones el cobre se encuentra en su mayor parte oxidado a Cu<sup>2+</sup>, en consonancia con los resultados obtenidos anteriormente por XPS con mezclas de hidrocarburo conteniendo oxígeno en su composición. Las pequeñas diferencias que se observan entre ambos espectros (*a* y *e*), deben tener su origen en diferencias en la dispersión de las fases de óxido de cobre en uno y otro caso, lo que también se observó previamente mediante TPR (Figura III-26).

Con el fin de evaluar cualitativa y cuantitativamente los diferentes estados de oxidación del cobre que aparecen en los distintos espectros XANES de la Figura VI-35, se ha realizado un estudio por *Análisis de Factores* de las funciones derivadas anteriores, mediante el programa *Factoral* {Holgado y col., (2000)}, (véase el Capítulo II). Como resultado de este análisis, se han obtenido los tres *factores* recogidos en la Figura VI-36, y que de acuerdo con los datos anteriores deben corresponder con los diferentes estados de oxidación del cobre (II, I, y 0), presentes en el sistema CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> en las distintas condiciones estudiadas. El porcentaje de cada uno de estos factores obtenido para los distintos tratamientos realizados se presenta en la Figura VI-37. Como puede observarse, la especie Cu<sup>+</sup> es mayoritaria tras todos los tratamientos exentos de oxígeno, incluyendo el tratamiento con la mezcla NO/CH<sub>4</sub>/He a 500°C, donde incluso una parte importante del cobre se encuentra en estado metálico. La presencia de oxígeno oxida mayoritariamente el metal a Cu<sup>2+</sup>, aún cuando una pequeña cantidad se encuentra como Cu<sup>+</sup>, incluyendo la muestra original oxidada a 300°C.

Aunque aparentemente estos resultados contrastan con los obtenidos previamente mediante XPS (Figura VI-18 y Figura VI-22), donde en ningún caso se observó la formación de cobre en estado metálico\*, es necesario considerar que la temperatura máxima alcanzada fue de 400°C, en contraste con los 500°C utilizados en este experimento. En cualquier caso, estas diferencias po-

---

\* La similitud espectral (XPS), del Cu<sup>0</sup> y Cu<sup>+</sup>, y el procedimiento utilizado (Figura VI-17), hacen difícil detectar las posibles especies Cu<sup>0</sup> cuando se encuentran como componente minoritario. No obstante, puede observarse que en tratamientos similares (CH<sub>4</sub>, 300°C), con las dos técnicas (XPS y XANES), no se detecta Cu<sup>0</sup>.

nen de manifiesto la importancia del control de las condiciones experimentales (uso de ultra alto vacío, flujo de gas, presiones parciales, etc.), en el estado final de la fase de cobre.

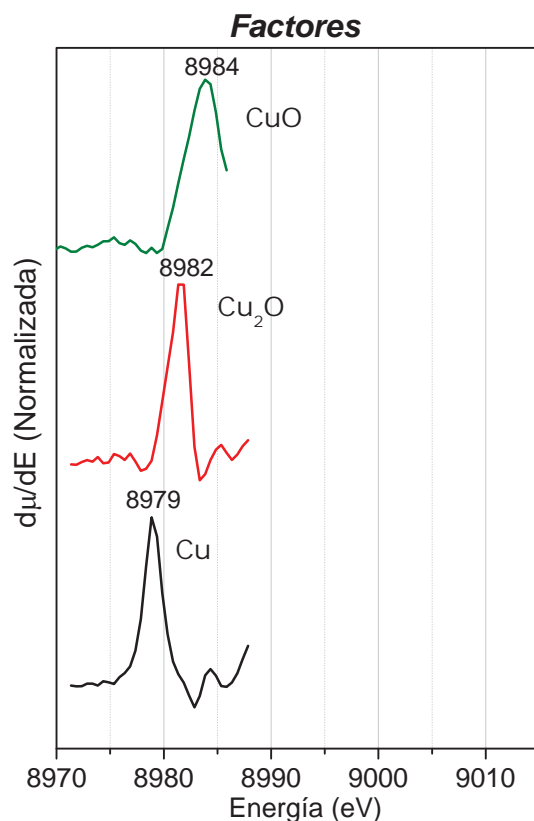


Figura VI-36.- Factores obtenidos para las especies Cu, Cu<sub>2</sub>O y CuO mediante *Análisis de Factores* de la región XANES (1ª derivada).

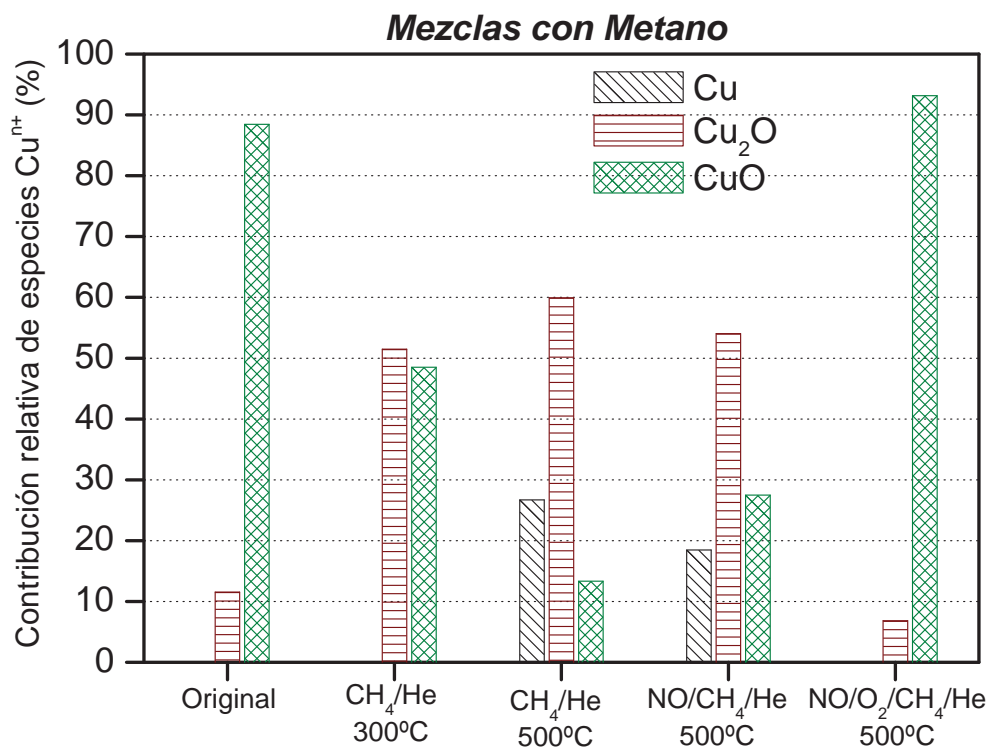


Figura VI-37.- Porcentaje relativo de especies de cobre en la muestra 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos con mezclas con metano indicados, obtenido mediante *Análisis de Factores* de los espectros XANES.

Los resultados correspondientes al análisis de la región EXAFS del espectro de absorción confirman en general las conclusiones anteriores. En la Figura VI-38 se presentan las pseudofunciones de distribución radial obtenidas por transformada de Fourier de los espectros EXAFS recogidos en la Figura VI-34, en el intervalo 9.000-9.540 eV, y correspondientes a los distintos tratamientos realizados. En la Tabla VI-3, se presentan los parámetros obtenidos mediante ajuste no lineal por mínimos cuadrados de estas pseudofunciones en el intervalo 0,7 a 2,4 Å aproximadamente.

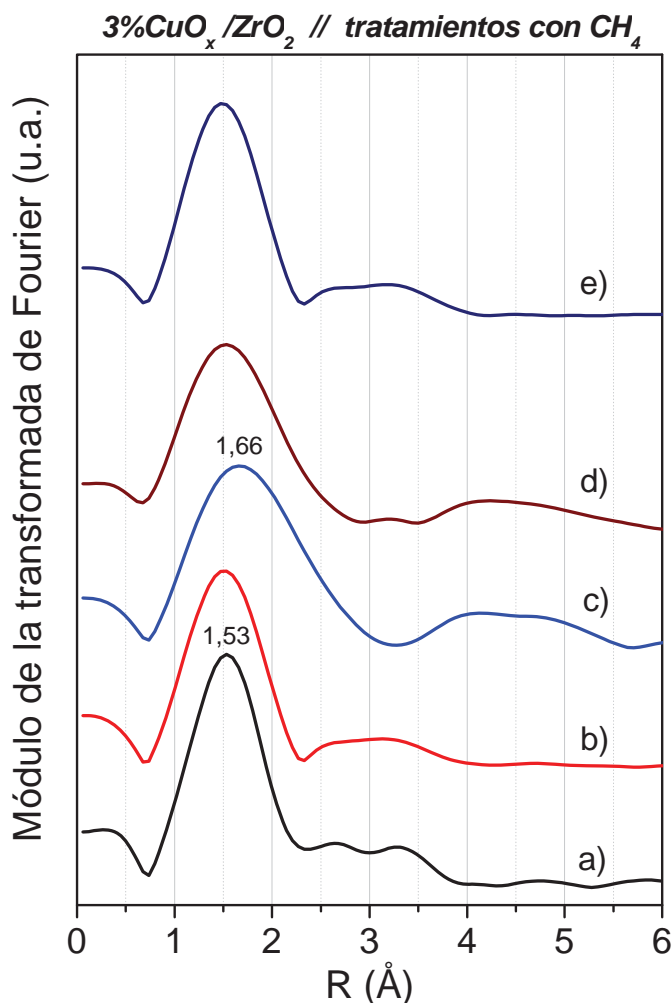


Figura VI-38.- Pseudofunciones de distribución radial del cobre en 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos: a) O<sub>2</sub>/He 300°C, b) CH<sub>4</sub>/He 300°C, c) CH<sub>4</sub>/He 500°C, d) NO/CH<sub>4</sub>/He 500°C, e) NO/O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/He 500°C.

Puede observarse como la muestra oxidada a 300°C presenta un valor de la distancia Cu-O de 1,96 Å y un número de coordinación de 3,5; valores ambos, algo inferiores a los del CuO másico (2,02 Å y 4,0 respectivamente){Gutiérrez, (1993)}, y que de nuevo muestra la existencia de una fase de cobre divalente diferente de la correspondiente al CuO másico. Tras el tratamiento con metano a 300°C, se observa la aparición de una nueva esfera de coordinación de oxígeno a 1,82 Å, valor próximo al de Cu<sub>2</sub>O másico (1,85 Å){Wells, (1984)}, mostrando por tanto una reducción parcial del cobre divalente. El número de coordinación de 0,9 obtenido para esta fase es aproximadamente la mitad del correspondiente a Cu<sub>2</sub>O másico (N.C.=2). Lo mismo ocurre con el valor de 1,8 co-

respondiente al cobre divalente, la mitad del obtenido previamente en la muestra original. Dado que los valores de número de coordinación obtenidos mediante ajuste están normalizados frente al número total de átomos de cobre presentes, estos resultados indicarían que la proporción de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^+$  en esta muestra se encuentra en torno al 50%, valor muy próximo al obtenido mediante análisis de factores. El tratamiento a  $500^\circ\text{C}$  con metano provoca la reducción parcial a cobre metálico (distancia Cu-Cu 2,51 Å, frente a 2,55 Å del cobre másico)<sup>{Okamoto y col., (1998)}</sup>, que de acuerdo con los resultados obtenidos mediante análisis de factores, coexiste con especies de cobre en estado mono y divalente. Las tres fases de cobre se mantienen durante el tratamiento con la mezcla  $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{He}$  a  $500^\circ\text{C}$ , aún cuando el carácter oxidante del NO se manifiesta en un aumento del estado de oxidación medio del cobre, debido fundamentalmente a la formación de  $\text{Cu}^{2+}$  a expensas de Cu metálico. Finalmente, el tratamiento con la mezcla  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  a  $500^\circ\text{C}$ , similar a la utilizada en condiciones SCR, da lugar a un espectro en el que sólo es posible detectar cobre divalente, de características similares a las de la muestra original.

**Tabla VI-3.-** Parámetros estructurales obtenidos para el mejor ajuste a partir de los espectros EXAFS del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos indicados con metano.

Tratamiento	Capa	Distancias interatómicas (Å)	Número de coordinación	Factor Debye-Waller* $10^{-3}$ (Å <sup>2</sup> )
<b><math>\text{O}_2/\text{He}</math> <math>300^\circ\text{C}</math></b>	O	1,96	3,5	1,6
<b><math>\text{CH}_4/\text{He}</math> <math>300^\circ\text{C}</math></b>	O	1,99	1,8	0,3
	O	1,82	0,9	0,3
<b><math>\text{CH}_4/\text{He}</math> <math>500^\circ\text{C}</math></b>	O	1,96	0,9	0,1
	O	1,88	1,4	8,5
	Cu	2,51	2,3	8,1
<b><math>\text{NO}/\text{CH}_4/\text{He}</math> <math>500^\circ\text{C}</math></b>	O	2,01	1,7	0,7
	O	1,86	1,3	0,1
	Cu	2,50	1,3	9,9
<b><math>\text{NO}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}</math> <math>500^\circ\text{C}</math></b>	O	1,94	3,4	6,2

Es importante considerar que los números de coordinación obtenidos mediante ajuste matemático para la fase metálica, además de encontrarse normalizados frente al número total de átomos de cobre presentes en la muestra, independientemente de su estado de oxidación, están afectados por el tamaño de partícula de éstas, de forma que para partículas nanométricas, el número de coordinación real llega a ser inferior a 12, valor característico de un empaquetamiento compacto. Por consiguiente, utilizando los valores de porcentaje de cobre metálico obtenido mediante *Análisis de Factores* (aproximadamente 28 y 19% para los tratamientos con  $\text{CH}_4/\text{He}$  y  $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{He}$  a  $500^\circ\text{C}$ , respectivamente), se obtienen unos *valores corregidos* para el número de coordinación Cu-Cu de 8,2 ( $\text{CH}_4/\text{He}$   $500^\circ\text{C}$ ), y de 6,8 ( $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{He}$   $500^\circ\text{C}$ ), y que corresponderían a partículas metálicas de tamaño nanométrico. Con un modelo de partículas planas en interacción con la superficie del soporte de óxido de circonio, una monocapa de cobre metálico tendría un número de coordinación medio de 6, y en el caso de 2 monocapas, el número medio sería de 9, valores entre los que se encuentran los obtenidos en nuestro caso.

En resumen, el tratamiento con metano a 300°C provoca la reducción de un 50% del cobre a especies monovalentes, mientras que el tratamiento a 500°C provoca la reducción de las especies de  $\text{Cu}^{2+}$  originales a  $\text{Cu}^+$  ( $\approx 60\%$ ), y  $\text{Cu}^0$  ( $\approx 30\%$ ), manteniéndose una pequeña cantidad de cobre en estado divalente interaccionando fuertemente con la superficie del soporte de  $\text{ZrO}_2$ . En condiciones similares a las de la reacción de *reducción catalítica* ( $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{He}$  a 500°C), la especie mayoritaria es  $\text{Cu}^+$ , con porcentajes en torno al 15% de cobre metálico y divalente. En estos dos casos, el estado de oxidación medio del cobre es menor que el observado por XPS, técnica en la que las condiciones de medida son necesariamente de ultra alto vacío. Por último, en condiciones de *reducción catalítica selectiva* ( $\text{NO}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ ), predominan las especies  $\text{Cu}^{2+}$ , de acuerdo en este caso con los datos previos de XPS.

### VI.5.2. Estudio del estado químico del cobre tras los tratamientos con propano.

Una serie de experimentos análogos a los anteriores se han realizado utilizando propano y propeno como hidrocarburos reductores. Los resultados correspondientes al propano se presentan en la Figura VI-39 (espectros XAS), y en la Figura VI-40, donde se recogen los espectros XANES (izquierda), así como la primera derivada de los mismos (derecha).

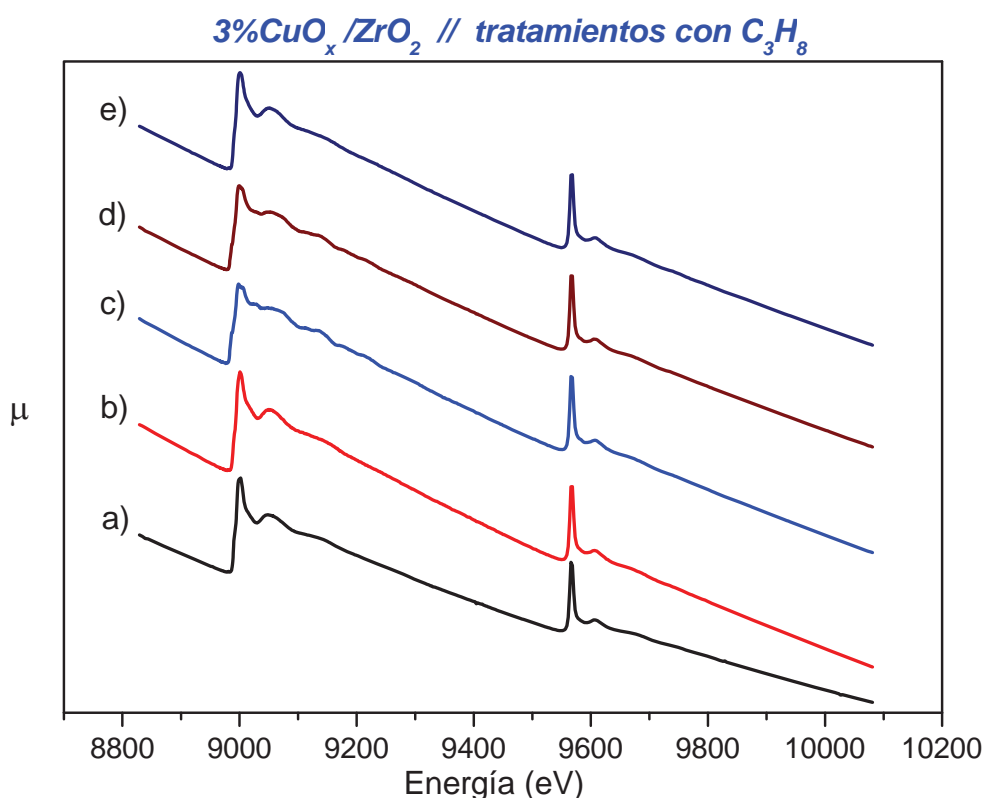


Figura VI-39.- Espectros XAS correspondientes a la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , obtenidos a 25°C tras los tratamientos: a)  $\text{O}_2/\text{He}$  300°C, b)  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$  300°C, c)  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$  500°C, d)  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$  500°C, e)  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$  500°C.

De nuevo, en los espectros XANES se observa más claramente el efecto de los distintos tratamientos. En el caso de las mezclas exentas de oxígeno (espectros b, c y d), el efecto de los tratamientos es en general más acusado que en

el caso anterior, obteniéndose mayores intensidades relativas para el máximo a  $\approx 8.979$  eV, correspondiente a especies  $\text{Cu}^0$ . Resulta sin embargo llamativo el hecho de que el tratamiento con  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$  a  $300^\circ\text{C}$  no afecte al estado de oxidación del cobre, que se mantiene mayoritariamente divalente, y se manifiesta por tanto como un reductor menos eficaz que el metano en condiciones similares. Este fenómeno ha sido observado por XPS si bien a mayor temperatura (véase Figura VI-20), y podría estar relacionado con la formación de especies carboxilato o coque en la superficie del catalizador, detectadas previamente mediante *espectroscopia infrarroja* (Capítulo V, Figura V-54 y V-55), y que actuarían protegiendo las partículas de óxido de cobre frente a la reducción. Por último, el efecto de la mezcla con oxígeno ( $\text{NO}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$ ), es idéntico al observado previamente con metano, obteniéndose un espectro similar al de la muestra inicial oxidada, en concordancia con los datos obtenidos por XPS (Figura VI-23).

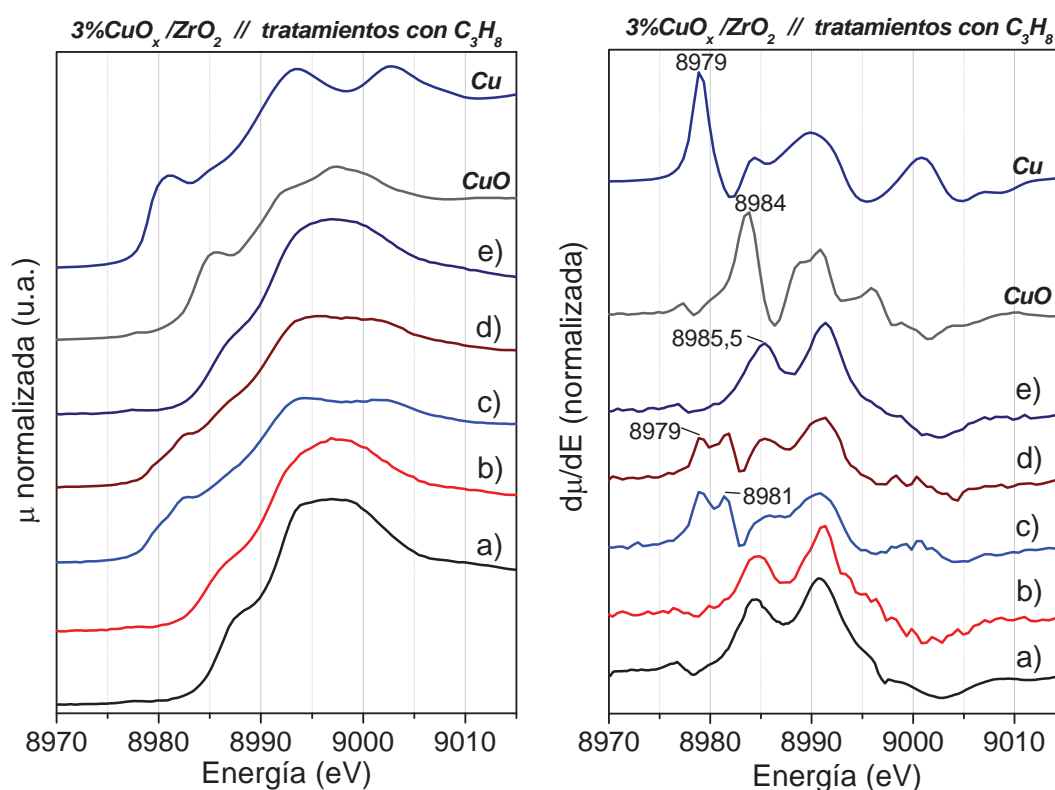


Figura VI-40.- Espectros XANES normalizados (izquierda) y primera derivada (derecha), correspondientes al umbral Cu K de  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , tratado en las condiciones siguientes: a)  $\text{O}_2/\text{He}$   $300^\circ\text{C}$ , b)  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$   $300^\circ\text{C}$ , c)  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$   $500^\circ\text{C}$ , d)  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$   $500^\circ\text{C}$ , e)  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$   $500^\circ\text{C}$ .

El estudio por *Análisis de Factores* de estas funciones derivadas (Figura VI-41), muestra de nuevo como tras el tratamiento con propano a  $300^\circ\text{C}$  se mantiene el cobre mayoritariamente divalente, al igual que en la muestra original oxidada a  $300^\circ\text{C}$ . El tratamiento con este hidrocarburo a  $500^\circ\text{C}$  provoca la reducción a cobre metálico y monovalente de la mayor parte de este elemento, permaneciendo en torno a un 20% en estado de oxidación +2. La presencia de NO en la mezcla reactiva aumenta hasta un 30% la cantidad de cobre divalente, básicamente a expensas de las especies  $\text{Cu}^0$ , para finalmente producirse la oxidación completa a  $\text{Cu}^{2+}$  tras el tratamiento con  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$  a  $500^\circ\text{C}$ .



Las pseudofunciones de distribución radial y los parámetros obtenidos con el mejor ajuste matemático de la transformada de Fourier inversa de éstas, en el intervalo 0,7-3,0 Å, se recogen en la Figura VI-42 y en la Tabla VI-4 respectivamente.

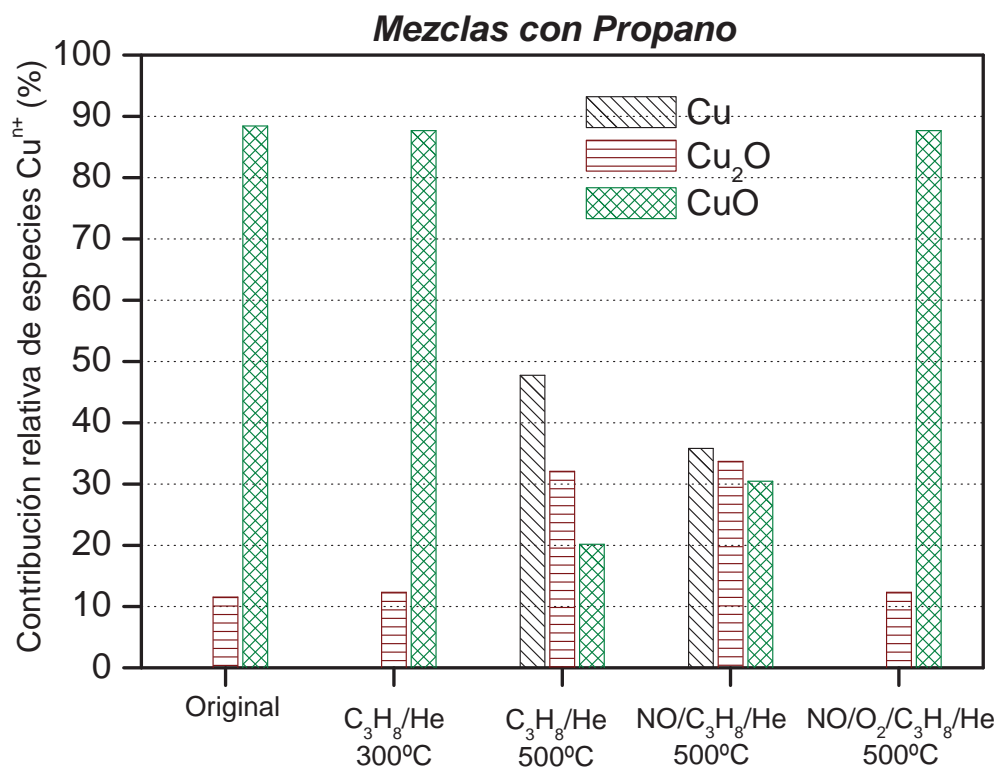


Figura VI-41.- Porcentaje relativo de especies de cobre en la muestra 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos con mezclas con propano indicados, obtenido mediante *Análisis de Factores* de los espectros XANES.

De nuevo se obtienen resultados congruentes con los mostrados en la Figura VI-41, siendo mayoritarias las especies Cu<sup>2+</sup> tras el tratamiento con C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He a 300°C, al igual que en la muestra original oxidada. El tratamiento a 500°C con C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He y NO/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He, da lugar a la aparición de distancias Cu-Cu metálicas, con un número de coordinación algo menor en presencia de NO (5,3 y 3,4 respectivamente). Estos valores para el número de coordinación han sido corregidos utilizando los porcentajes de Cu<sup>0</sup> derivados del *análisis de factores* (48% para la mezcla con propano, y 37% para la mezcla con NO, véase Figura VI-41), obteniéndose valores de 11,3 y 9,2 respectivamente, superiores a los calculados en el tratamiento con metano (Pág. 274). Parece por tanto, que a medida que aumenta el porcentaje de cobre en estado metálico, se observa un aumento en el número de coordinación medio, lo que indica un aumento del tamaño de partícula, que en el caso del valor obtenido para el tratamiento en C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He a 500°C (11,3), se aproxima al correspondiente al cobre metálico másico (12 para empaquetamiento cúbico centrado en las caras)<sup>{Wells, (1984)}</sup>.

Finalmente, el resultado tras el tratamiento con la mezcla más oxidante NO/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He a 500°C, de nuevo muestra la oxidación total del cobre al estado de oxidación +2.

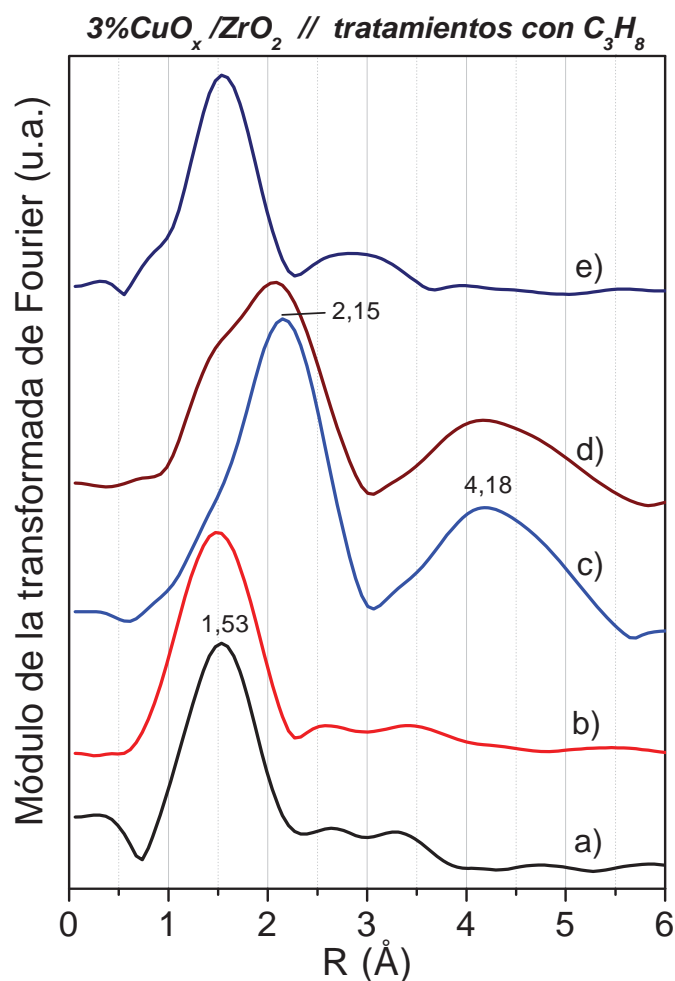


Figura VI-42.- Pseudofunciones de distribución radial del cobre en 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos: a) O<sub>2</sub>/He 300°C, b) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He 300°C, c) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He 500°C, d) NO/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He 500°C, e) NO/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He 500°C.

Tabla VI-4.- Parámetros estructurales deducidos de los espectros EXAFS del sistema CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos indicados con propano.

Tratamiento	Capa	Distancias interatómicas (Å)	Número de coordinación	Factor Debye-Waller*10 <sup>-3</sup> (Å <sup>2</sup> )
O <sub>2</sub> /He 300°C	O	1,96	3,5	1,6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /He 300°C	O	1,94	3,6	5,8
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /He 500°C	O	1,98	0,7	1,0
	O	1,87	0,6	2,1
	Cu	2,52	5,3	8,1
NO/C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /He 500°C	O	1,98	1,1	1,0
	O	1,86	0,9	2,0
	Cu	2,52	3,4	7,7
NO/O <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /He 500°C	O	1,95	3,2	4,4

### VI.5.3. Estudio del estado químico del cobre tras los tratamientos con propeno.

Por último, se han realizado un conjunto de experimentos XAS utilizando propeno como hidrocarburo, un reductor más eficaz que los estudiados anteriormente. Los espectros XAS se recogen en la Figura VI-43, y los espectros XANES y sus correspondientes derivadas en la Figura VI-44.

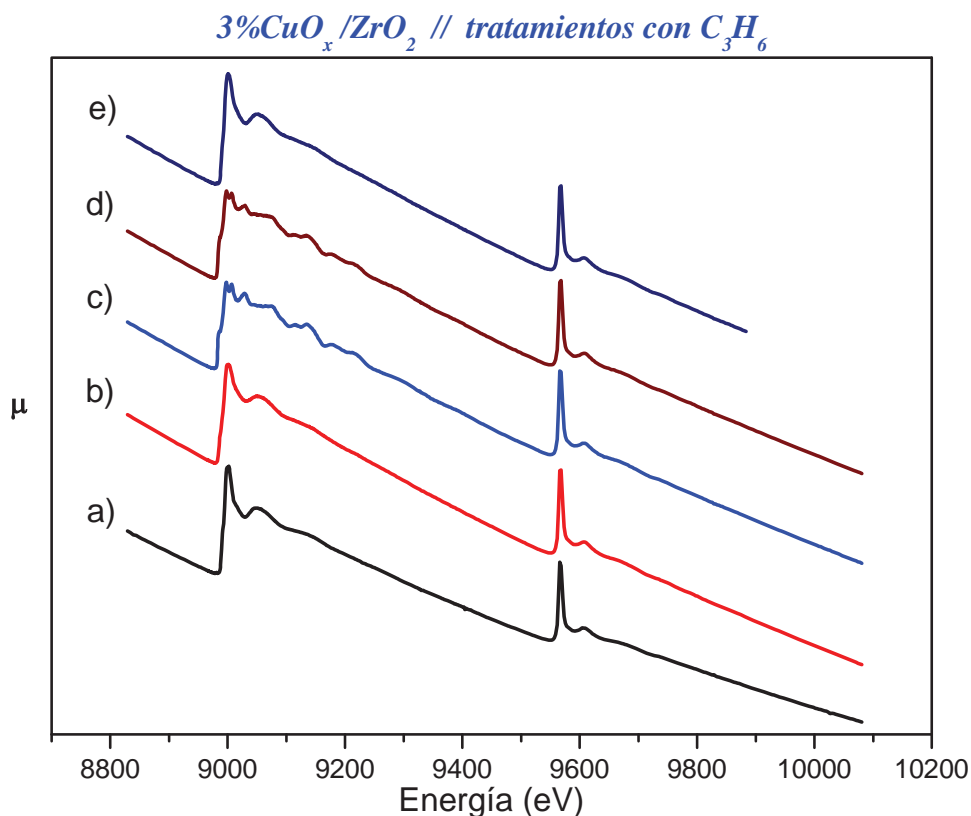


Figura VI-43.- Espectros XAS correspondientes a la muestra 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, obtenidos a 25°C tras los tratamientos: a) O<sub>2</sub>/He 300°C, b) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He 300°C, c) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He 500°C, d) NO/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He 500°C, e) NO/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He 500°C.

En este caso es evidente el mayor poder reductor del hidrocarburo, tal y como se observa tanto en los espectros XAS como en la zona XANES por la presencia de máximos a 8.980, 8.993 y 9.003 eV, característicos de cobre en estado metálico, al igual que el máximo en la función derivada a 8.979 eV también correspondiente a cobre metálico. Así, el tratamiento en propeno a 300°C produce una reducción parcial del cobre a Cu<sup>+</sup>, mientras que a 500°C se obtiene un espectro básicamente idéntico al de la referencia de cobre metálico. En presencia de NO (NO/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He a 500°C), se oxida parcialmente a Cu<sup>+</sup>, para finalmente oxidarse en su totalidad a Cu<sup>2+</sup>, con el uso a 500°C de la mezcla de mayor poder oxidante NO/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He.

El *Análisis de Factores* de esta función derivada confirma los resultados anteriores, tal y como se recoge en la Figura VI-45, en la que se observa la formación de pequeñas cantidades de cobre metálico (≈20%), tras el tratamiento a 300°C con C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He, siendo esta especie mayoritaria (≈80%), tras tratar a 500°C con la misma mezcla. La presencia de NO reduce el porcentaje de Cu<sup>0</sup> al 60%, que desaparece completamente en presencia de la mezcla de reacción con

oxígeno ( $\text{NO}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6/\text{He}$ ). En todos los casos, se mantiene un porcentaje no inferior al 10% de cobre divalente.

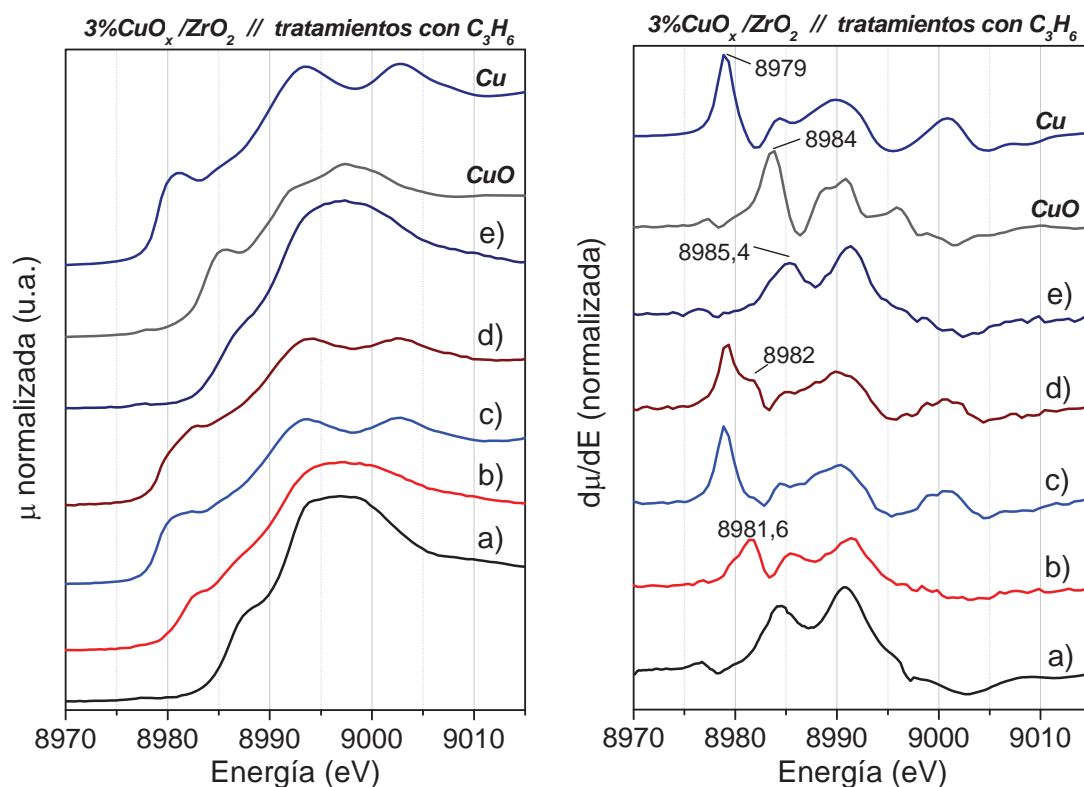


Figura VI-44.- Espectros XANES normalizados (izquierda) y primera derivada (derecha), correspondientes al umbral Cu K de  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , tratado en las condiciones siguientes a)  $\text{O}_2/\text{He}$   $300^\circ\text{C}$ , b)  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{He}$   $300^\circ\text{C}$ , c)  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{He}$   $500^\circ\text{C}$ , d)  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_6/\text{He}$   $500^\circ\text{C}$ , e)  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6/\text{He}$   $500^\circ\text{C}$ .

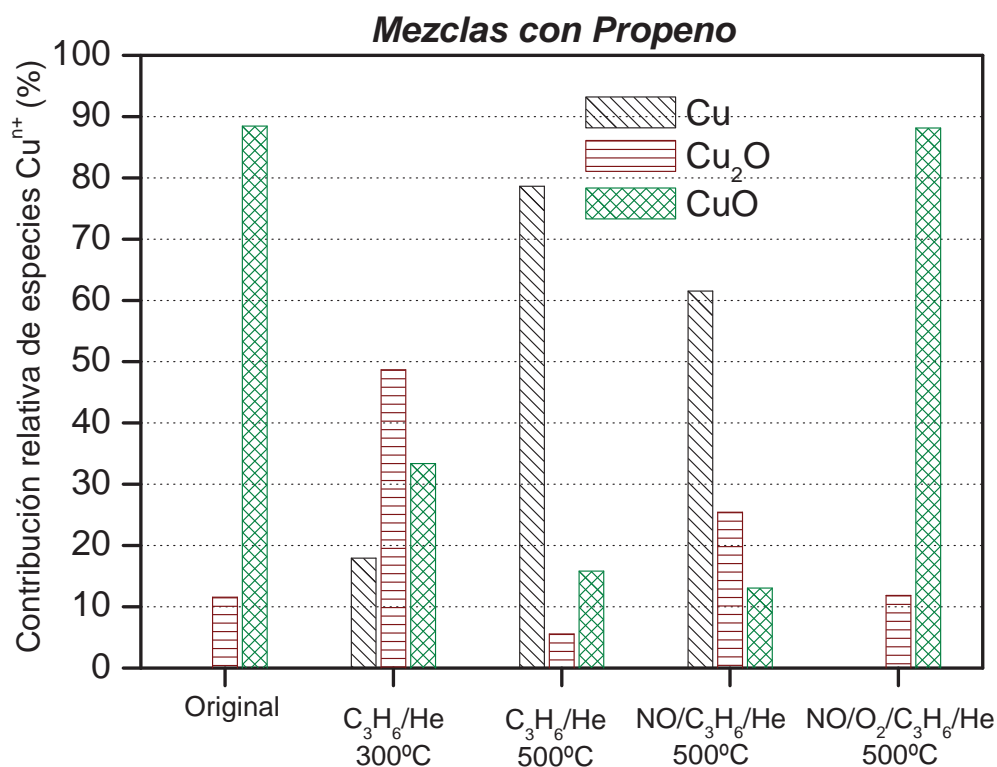


Figura VI-45.- Porcentaje relativo de especies de cobre en la muestra  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  tras los tratamientos con mezclas con propeno indicados, obtenido mediante *Análisis de Factores* de los espectros XANES.

De nuevo, las diferencias con los resultados obtenidos previamente por XPS (Figura VI-26), fundamentalmente la no detección de cobre metálico con esta última técnica, prueban la gran influencia de las condiciones experimentales sobre el estado de oxidación del cobre (véase nota al pie de la página 271).

La capacidad reductora del propeno se observa también de forma clara en las pseudofunciones de distribución radial obtenidas mediante transformada de Fourier de la zona EXAFS del espectro de absorción de rayos X (Figura VI-46), especialmente tras el tratamiento en propeno a 500°C, con el que se obtiene una pseudofunción radial con un máximo a 2,17 Å, característico de cobre metálico<sup>{Okamoto y col., (1998)}</sup>. La intensidad de este máximo, muy superior a las pseudofunciones obtenidas con propano en condiciones similares (ver pie de la Figura VI-46), pone de manifiesto la ausencia de cantidades significativas de especies oxidadas de cobre, que en el caso del propano dan lugar a interferencias que explican la menor intensidad del máximo.

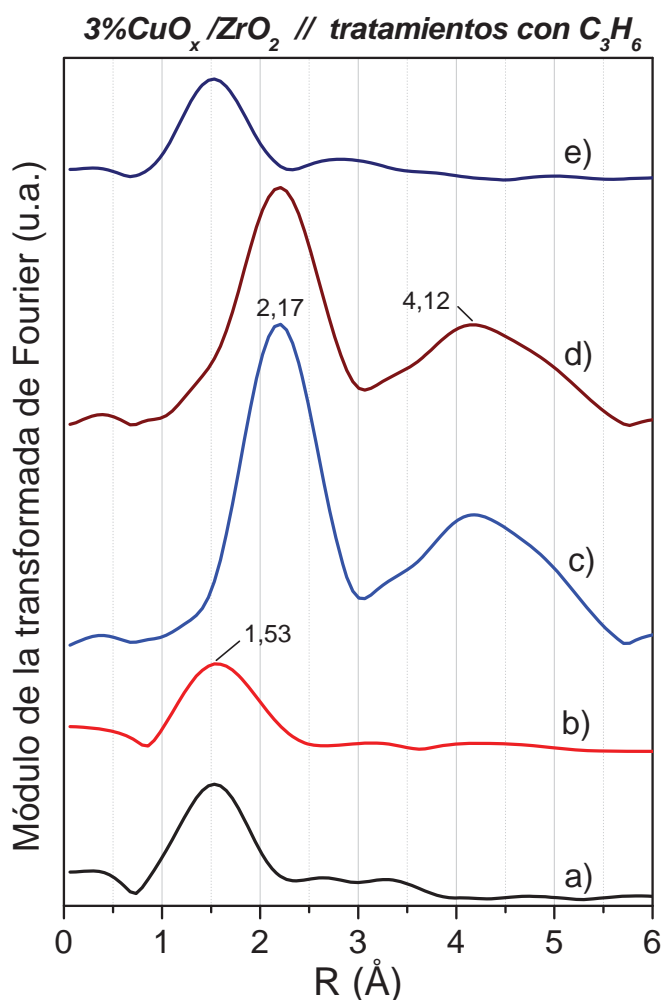


Figura VI-46.- Pseudofunciones de distribución radial del cobre en 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> tras los tratamientos: a) O<sub>2</sub>/He 300°C, b) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He 300°C, c) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He 500°C, d) NO/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He 500°C, e) NO/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He 500°C. La escala de abscisas está dividida por 2 respecto de la que presentan la Figura VI-38 y la Figura VI-42.

Los parámetros estructurales obtenidos con el mejor ajuste matemático de la transformada de Fourier inversa de las pseudofunciones de distribución

radial en el intervalo 0,7-3,0 Å recogidos en la Tabla VI-5, confirman los resultados anteriores, llegándose a detectar únicamente cobre metálico tras el tratamiento con  $C_3H_6/He$  a 500°C. La adición de NO a esta misma temperatura a la mezcla gaseosa, oxida ligeramente el metal a  $Cu^{2+}$ , única especie existente tras el contacto con la mezcla que contiene oxígeno, la cual revierte el sistema a un estado similar al inicial.

Al igual que lo anteriormente observado al utilizar propano, los números de coordinación para la fase metálica corregidos con los porcentajes obtenidos mediante análisis de factores (Figura VI-45), da lugar a valores próximos a los del cobre metálico másico (11,3 y 13 para  $C_3H_6/He$  a 500°C, y  $NO/C_3H_6/He$  a 500°C, respectivamente), lo que está de acuerdo con el relativamente bajo valor de dispersión metálica obtenido mediante quimisorción de CO (Capítulo III, Tabla III-3).

Tabla VI-5.- Parámetros estructurales deducidos de los espectros EXAFS del sistema  $CuO_x/ZrO_2$  tras los tratamientos indicados con propano.

Tratamiento	Capa	Distancias interatómicas (Å)	Número de coordinación	Factor Debye-Waller* $10^{-3}$ (Å <sup>2</sup> )
$O_2/He$ 300°C	O	1,96	3,5	1,6
$C_3H_6/He$ 300°C	O	1,98	1,7	1,4
	O	1,86	0,7	1,4
$C_3H_6/He$ 500°C	Cu	2,52	9,0	7,4
$NO/C_3H_6/He$ 500°C	O	1,93	0,6	0,1
	Cu	2,52	8,3	8,1
$NO/O_2/C_3H_6/He$ 500°C	O	1,93	3,6	6,4

## VI.6. Resumen y Conclusiones.

En el presente capítulo se ha estudiado mediante espectroscopia de fotoelectrones el estado del cobre tras ser sometido a distintos tratamientos con mezclas reactivas. Este estudio ha venido asistido por los resultados obtenidos con los sistemas modelo de crecimiento de partículas de Cu sobre Zr, y  $Cu_2O$  y CuO sobre  $ZrO_2$ . Durante el crecimiento de estos agregados, se modifican los valores de energía de enlace de la señal  $Cu2p_{3/2}$  y la energía cinética de  $CuL_{3VV}$ , y por ende, el valor de parámetro Auger, utilizado frecuentemente para determinar el estado de oxidación. La aplicación de estos resultados, resumidos en el diagrama de estado químico de la Figura VI-11, han permitido establecer claramente que la deposición de cobre metálico sobre  $ZrO_2$  tiene lugar reactivamente en las primeras etapas de la deposición, apareciendo  $Cu^+$ . A pesar de que distintos investigadores han explicado los valores de energía de enlace y cinética de las señales  $Cu2p_{3/2}$  y  $CuL_{3VV}$ , obtenidos a bajos cubrimientos, debidos exclusivamente a efectos de apantallamiento del estado inicial y final que se producen en función del tamaño de los agregados de cobre<sup>{Moretti y Porta, (1993); Wu y col., (1996); Di Castro y col., (1979); Sotiropoulou y Ladas, (2000)}</sup>, por lo que según esta interpretación, no se produce la formación de  $Cu^+$  (véase capítulo siguiente).



Tras la validación de los resultados conseguidos con los sistemas modelo, se ha estudiado el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en polvo, sometido a tratamientos térmicos con los gases puros utilizados en la medida de la reactividad catalítica NO,  $\text{CH}_4$ , y  $\text{C}_3\text{H}_8$ , así como mezclas de NO y los hidrocarburos  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , y  $\text{C}_3\text{H}_6$ , para finalizar con las mezclas ternarias  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  y  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6$ . El fin de este estudio ha sido comprobar el estado del cobre tras cada uno de los tratamientos, como posible centro activo en los procesos de catálisis relacionados. La determinación de los centros activos del catalizador y su grado de dispersión es crucial para comprender la actividad y comportamiento de estos sistemas. Los resultados obtenidos indican la existencia de un equilibrio entre las especies  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^+$ . Este equilibrio es de carácter reversible, y se ve influido por el tratamiento recibido. De este modo, se consigue aumentar la concentración de especies monovalentes de cobre con tratamiento térmico a vacío y tras la exposición a hidrocarburos, en función de la temperatura y del poder reductor de estos. Los resultados, resumidos en la Figura VI-20, muestran no obstante, algunas incongruencias difíciles de explicar. Así por ejemplo, se puede observar como el tratamiento a  $300^\circ\text{C}$  en vacío consigue la reducción de cerca de un 20% del  $\text{Cu}^{2+}$  presente. Sin embargo, el tratamiento en metano a idéntica temperatura, da como resultado una nula reducción del cobre presente. Esta incongruencia, puede tener su explicación en la presencia de agua procedente, bien de la propia muestra, o de las paredes del equipo, que actúe como oxidante a esa temperatura evitando el efecto reductor del tratamiento térmico y en su caso, del metano. Otra incongruencia observada consiste en el aparente mayor poder reductor del metano frente al propano a  $400^\circ\text{C}$ , lo que en principio podría ser debido a la existencia de algún problema puntual en la medida de la presión de metano, o bien como consecuencia de tiempos de tratamiento distintos. Sin embargo, experiencias análogas (aunque a temperatura inferior,  $300^\circ\text{C}$ ), realizadas mediante XAS, donde se trata el catalizador con metano (Figura VI-37), y propano (Figura VI-41), muestran de nuevo un aparente mayor poder reductor del metano, que curiosamente en este caso y a diferencia de los datos de XPS a dicha temperatura, si produce la reducción de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ . Todo ello parece indicar que el poder reductor del hidrocarburo se encuentra modulado por algún factor variable durante las experiencias. Como hipótesis se apunta a la generación y acumulación de depósitos orgánicos (carboxilatos o coque formados principalmente por propano), que sin el suficiente poder reductor, podrían decorar las especies de cobre divalentes y evitar su reducción. No obstante las experiencias idénticas realizadas con propeno (Figura VI-45), también favorable a la formación de depósitos orgánicos, no reproduce este comportamiento, lo que nos indica la complejidad de las situaciones estudiadas, y la posible existencia de factores experimentales poco controlables.

De otro lado se encuentran los tratamientos con NO, que favorecen la estabilización de la especie  $\text{Cu}^{2+}$ , incluso a temperatura ambiente. Por ello una situación más compleja, y más próxima a las condiciones de *reducción catalítica*, son los tratamientos con mezclas  $\text{NO}/\text{C}_x\text{H}_y$ . Estos resultados, resumidos en la Figura VI-26, indican como el metano es capaz de seguir reduciendo los centros de  $\text{Cu}^{2+}$  en presencia de NO por encima de los  $300^\circ\text{C}$ , mientras que en el caso del propano, la especie  $\text{Cu}^+$  es estable a temperaturas comprendidas entre los  $150$  y  $350^\circ\text{C}$  aproximadamente. El propeno, y en virtud de su mayor poder reductor consigue reducir a  $\text{Cu}^+$  hasta un 60% de los centros de cobre a  $450^\circ\text{C}$ . En estas circunstancias se observa un incremento relativamente importante de la dispersión del cobre con la reducción de este. Las experiencias XAS análogas

realizadas a 500°C, muestran también un mayor grado de reducción de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  en función de la reactividad química del hidrocarburo empleado ( $\text{CH}_4 < \text{C}_3\text{H}_8 < \text{C}_3\text{H}_6$ ), si bien con algunas discrepancias, fundamentalmente con propano donde sí se observa un alto grado de reducción a esta temperatura (500°C), y la detección general de especies  $\text{Cu}^0$ , todo ello debido probablemente como se ha indicado anteriormente, a las diferencias experimentales propias de cada técnica.

Las experiencias realizadas con las mezclas  $\text{NO}/\text{C}_x\text{H}_y/\text{O}_2$ , más próximas a las condiciones utilizadas en la reacción de *reducción catalítica selectiva*, muestran por ambas técnicas el predominio de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  en todos los casos, debido al alto poder oxidante de la mezcla.

Por tanto el equilibrio  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  que se establece en los sistemas estudiados, se encuentra influenciado por el reductor utilizado, y puede jugar un importante papel en los mecanismos catalíticos de eliminación de  $\text{NO}_x$  ensayados en esta memoria. Este equilibrio ha sido puesto de manifiesto en este sistema por otros autores<sup>{Morterra y col., (1998)}</sup>, que llegan básicamente a las mismas conclusiones. Por otra parte, un hecho muy destacable de estos resultados de cara a su estabilidad catalítica, es que durante los tratamientos térmicos con distintas mezclas gaseosas, se puede observar en general un incremento, o en todo caso el mantenimiento de la dispersión del cobre (Figura VI-15, Figura VI-20 y Figura VI-26)\*, siempre y cuando no se forme cobre metálico, el cual sufre un alto grado de agregación, como se observa también en las experiencias XAS (Figura VI-46), por el gran incremento de los módulos de la *transformada de Fourier* en las situaciones donde predomina el cobre metálico. Esta alta estabilidad de la fase soportada, que indica una alta interacción con el soporte puesta de manifiesto por otras técnicas (TPR, Capítulo III), puede ser la responsable de la gran estabilidad catalítica observada en los procesos de eliminación de  $\text{NO}_x$ , donde se han utilizado estos catalizadores con temperaturas de trabajo (550°C, Capítulo IV), incluso superiores a la temperatura de estabilización del soporte (450°C, Capítulo III), sin que se produzca un deterioro en la actividad catalítica.

Con motivo de la posible participación de restos carbonados, producidos por polimerización del hidrocarburo en la superficie del catalizador, se ha estudiado el sistema modelo  $\text{Cu}/\text{Grafito}$ . Los resultados indican que, en este sistema, las especies  $\text{Cu}^+$  se estabilizan cuando las partículas de cobre interaccionan con carbón y se calientan en  $\text{NO}$  en un amplio intervalo de temperatura, al tiempo que el cobre favorece la reducción de  $\text{NO}$  con carbón y la formación de especies  $-\text{CN}$  estables, detectadas previamente mediante espectroscopia de absorción infrarroja (véase Capítulo V), lo que puede constituir una prueba sobre la posible reactividad de los depósitos orgánicos frente al  $\text{NO}$  en los sistemas catalíticos en polvo estudiados. También se observa cierta agregación de las especies de cobre  $\text{Cu}^+$ , o su *decoración* con el grafito, lo que puede apoyar la existencia de este tipo de procesos de cubrimiento del cobre con especies orgánicas, en los catalizadores reales  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ . Además parece haber indicios sobre la existencia de un proceso de reducción catalítica del  $\text{NO}$  en el sistema

---

\* Compárese la Figura III-17, donde los catalizadores de mayor contenido en cobre han alcanzado prácticamente el cubrimiento de la monocapa y por tanto la fase soportada debe estar agregada, y la Figura VI-15, donde en general los catalizadores con cobre en estado +2 y +1, se sitúan al principio de las líneas de estado químico indicando un alto grado de dispersión.

Cu/grafito, puesto que se observa la formación de compuestos de carbono oxigenados (de tipo carbonílico o alcohólico), en mayor proporción que las especies CN formadas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que este defecto de nitrógeno en el grafito, también puede haberse convertido en  $N_2O$ , o que incluso el NO, no sea la única fuente de oxígeno, y éste provenga de agua presente en la cámara del espectrómetro XPS.

Finalmente, los experimentos realizados mediante espectroscopia de absorción de rayos X a presión atmosférica, tras los tratamientos con mezclas de NO/O<sub>2</sub>/hidrocarburo, han permitido conocer en detalle las características del equilibrio entre las especies  $Cu^{2+}/Cu^+/Cu^0$  en condiciones de reacción, tanto de reducción catalítica como de reducción catalítica selectiva. En este último caso, el cobre siempre se encuentra en su más alto estado de oxidación ( $Cu^{2+}$ ), y sólo mediante análisis de los espectros XANES se detecta la presencia de pequeñas cantidades de  $Cu^+$ . En ausencia de oxígeno (mezclas de hidrocarburo y, o NO), la situación es más compleja, observándose en general, un menor estado de oxidación medio del cobre a medida que aumenta el poder reductor del hidrocarburo ( $CH_4 < C_3H_8 < C_3H_6$ ), a excepción del tratamiento con metano a 300°C, tras el que se obtiene en torno a un 50% de cobre monovalente, superior al encontrado con el tratamiento equivalente con propano. Las partículas de cobre metálico obtenidas tras los tratamientos en condiciones más reductoras, incrementan su tamaño a medida que aumenta el porcentaje de cobre reducido, llegándose a obtener valores de número de coordinación cercanos a los que presenta el cobre másico para porcentajes de reducción superiores al 50%, aproximadamente.

Por tanto, las conclusiones de este capítulo son las siguientes:

- 1<sup>a</sup>. El crecimiento de partículas de cobre metálico sobre circonio, y  $Cu_2O$  y  $CuO$  sobre  $ZrO_2$ , origina variaciones en la energía de enlace de la señal  $Cu2p$ , y en la energía cinética de los electrones  $Cu_{L3VV}$ , modificándose por tanto el *parámetro Auger*, hasta alcanzar valores correspondientes a los materiales másicos respectivos.
- 2<sup>a</sup>. La representación de la energía cinética de la señal  $Cu_{L3VV}$  frente a la energía de enlace de  $Cu2p_{3/2}$ , en un diagrama de estado químico, origina la aparición de tres vectores que no se cruzan en ningún punto y que corresponden cada uno de ellos, con cada uno de los estados de oxidación del cobre posibles,  $Cu^0$ ,  $Cu^+$  y  $Cu^{2+}$ . Gracias a ello, este diagrama puede emplearse *a priori* para identificar los estados del cobre en los sistemas catalíticos en polvo  $CuO_x/ZrO_2$ .
- 3<sup>a</sup>. En los sistemas catalíticos en polvo  $CuO_x/ZrO_2$ , existe un equilibrio reversible entre las especies  $Cu^{2+}$ ,  $Cu^+$  y  $Cu^0$ , en la superficie de los agregados de  $CuO_x$ . La especie  $Cu^+$  se favorece mediante calentamiento a vacío y tratamientos con hidrocarburos reductores, sin cambios significativos en el estado de agregación de las partículas. Por el contrario el tratamiento con NO estabiliza la especie  $Cu^{2+}$ , de nuevo sin alterar significativamente el estado de agregación.
- 4<sup>a</sup>. En condiciones similares a la *reducción catalítica* (mezclas NO/ $C_xH_y$ ), el hidrocarburo, aún en presencia de NO, puede estabilizar cantidades

significativas de  $\text{Cu}^+$  según la temperatura de tratamiento y la naturaleza del mismo. Eventualmente se detecta la formación de especies  $\text{Cu}^0$  con los hidrocarburos más reductores, produciéndose simultáneamente la agregación de la fase de cobre.

- 5<sup>a</sup>. En condiciones similares a la *reducción catalítica selectiva* (mezclas  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{C}_x\text{H}_y$ ), se estabiliza preferentemente el estado de oxidación más alto del cobre  $\text{Cu}^{2+}$ .
- 6<sup>a</sup>. La dispersión de la fase soportada de cobre es muy estable frente a tratamientos térmicos de hasta  $400^\circ\text{C}$  (excepto cuando las especies son reducidas a  $\text{Cu}^0$ ), proporcionando una alta estabilidad térmica observada en los ensayos de actividad catalítica.
- 7<sup>a</sup>. La exposición del grafito a  $\text{NO}$  gaseoso, origina la aparición de especies  $-\text{C}-\text{NO}_x$  y a más alta temperatura  $-\text{CN}$ , junto con la oxidación de la superficie de grafito, formándose diversas especies parcialmente oxidadas, lo que evidencia la posible reactividad existente entre los depósitos carbonosos y el  $\text{NO}$  gaseoso. La presencia de cobre en el sistema favorece aún más la formación de estas especies, debido a la activación de los procesos de adsorción de  $\text{NO}$ .
- 8<sup>a</sup>. El carbón es capaz de estabilizar las especies  $\text{Cu}^+$  en presencia de  $\text{NO}$ , observándose la aglomeración de la fase de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con la temperatura de tratamiento.
- 9<sup>a</sup>. Las experiencias XAS confirman básicamente los resultados obtenidos por XPS, existiendo algunas discrepancias debidas a las diferentes condiciones experimentales propias de cada técnica.
- 10<sup>a</sup>. El análisis de los espectros EXAFS mediante *Análisis de Factores* es un procedimiento adecuado para calcular las proporciones entre las especies  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  y muestran que incluso con tratamientos fuertemente oxidantes, siempre existe una proporción de especies  $\text{Cu}^+$  presentes, que probablemente se encuentran situadas en la interfase  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .
- 11<sup>a</sup>. La fase de óxido de cobre tras tratamientos térmicos en atmósfera oxidante, donde predominan las especies  $\text{Cu}^{2+}$ , muestra un espectro de absorción de rayos X significativamente diferente del correspondiente al  $\text{CuO}$  másico, poniendo de manifiesto que en estas condiciones la fase de óxido de cobre (II) presente, está afectada por la interacción con la superficie del soporte.
- 12<sup>a</sup>. La obtención de números de coordinación próximos a 12 para las especies metálicas del cobre  $\text{Cu}^0$ , indican que a diferencia de las especies  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , las especies  $\text{Cu}^0$  muestran una gran tendencia a agregarse disminuyendo la dispersión metálica en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .



# SECCIÓN IV

## CONCLUSIONES

### VII. Discusión y Conclusiones





## Capítulo VII. Discusión y Conclusiones.

### *VII.1. Discusión.*

Como se ha indicado en la introducción de la presente memoria (Capítulo I), en la bibliografía se recogen un número muy elevado de estudios sobre los procesos de eliminación de  $\text{NO}_x$ , principalmente en relación con el proceso  $\text{NH}_3$ -SCR, el cual se ha investigado utilizando una amplia variedad de materiales catalíticos{Pârvulescu y col., (1998); Bosch y Janssen, (1988); Gutberlet y Schallert, (1993); Szakacs y col., (1993)}. Sin embargo, a partir del descubrimiento de la actividad HC-SCR sobre materiales zeolíticos por los grupos de investigación de Iwamoto y Held{Iwamoto y Hamada, (1991)}, el estudio de éste proceso{Shelef, (1995)} y el empleo de materiales no zeolíticos{Fokema y Ying, (2001)}, ha centrado el interés de los investigadores en los últimos años. Entre ellos, los catalizadores basados en cobre, tanto de tipo zeolítico como los de tipo óxido, juegan un importante papel en estos procesos, debido a que son activos en un gran número de reacciones que implican la transformación de  $\text{NO}_x$ , como son la descomposición directa de NO,  $\text{NH}_3$ -SCR y HC-SCR{Centi y Perathoner, (1995)}.

En la presente memoria se han determinado las propiedades catalíticas del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , el cual no ha sido tan extensamente estudiado en la bibliografía como otros sistemas de cobre depositado en alúmina  $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , sílice  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ , o zeolitas Cu-ZSM-5{Shelef (1995); Centi y Perathoner, (1995)}. No obstante, es conocida la actividad del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en procesos de oxidación de CO con NO en ausencia{Okamoto y col., (1997); Okamoto y Gotoh, (1997); Okamoto y col., (1998)} y presencia de oxígeno{Zhou y col., (1997)}, en la descomposición catalítica de  $\text{N}_2\text{O}$ {Morterra y col., (1998)}, en  $\text{NH}_3$ -SCR{Pietrogiacomí y col., (1999); Pietrogiacomí y col., (2002)}, y en HC-SCR con reductores como: metano{Aritani y col., (2000)}, *n*-decano{Figueras y col., (1998); Delahay y col.,

(1996); Delahay y col., (1998); Sadykov y col., (2001)}, e hidrocarburos  $C_3$  (propano y propeno){Pietrogiacomì y col., (1999); Pasel y col., (2000); Sadykov y col., (2001)}. Éstos dos últimos reductores ( $C_3H_8$  y  $C_3H_6$ ), también han sido utilizados con un óxido mixto del tipo  $Cu-Zr-O$ {Bethke y col., (1994); Bethke y col., (1995)}.

Con estos antecedentes, el objetivo del presente estudio ha sido determinar las propiedades catalíticas del sistema  $CuO_x/ZrO_2$ , en diversos procesos de eliminación de óxidos de nitrógeno  $NO_x$ : *descomposición catalítica de NO* (CD), *reducción catalítica con hidrocarburos* (HC-CR) y *reducción catalítica selectiva con hidrocarburos* (HC-SCR), dedicando a este último una atención especial. Con tal fin, además de caracterizar fisicoquímicamente los sistemas  $ZrO_2$  y  $CuO_x/ZrO_2$  (Capítulo III) y comprobar las variables que afectan a su actividad en los procesos catalíticos anteriormente mencionados (Capítulo IV), se ha examinado la naturaleza de las especies adsorbidas en la superficie de este sistema (Capítulo V) y el estado fisicoquímico de la fase soportada de cobre (Capítulo VI), tras distintos tratamientos térmicos en atmósfera controlada, en condiciones similares a las utilizadas en la medida de la actividad catalítica.

El estudio realizado sobre la actividad de los sistemas  $ZrO_2$  y  $CuO_x/ZrO_2$  en la reacción de *descomposición catalítica de NO* (CD), ha puesto de manifiesto que dichos sistemas no son activos en esta reacción. En el sistema con cobre y en presencia de oxígeno se observa sin embargo una conversión elevada de NO, obteniéndose como únicos productos de reacción  $NO_2$  y  $N_2O$ , indicativo de la existencia de un proceso de dismutación de ésta molécula. Dicho proceso se conoce con bastante detalle desde hace tiempo sobre sistemas zeolíticos, proponiéndose las siguientes reacciones{Chao y Lunsford (1971); Kasai y Bishop (1972)}:



La bibliografía existente al respecto propone que estas reacciones transcurren a través de transformaciones de óxidos de nitrógeno complejos ( $N_xO_y$ ), adsorbidos en la superficie del sistema catalítico, y formados por coadsorción de NO y oxígeno{Centi y col., (1996)}, ya que en general no se manifiesta actividad apreciable en ausencia de oxígeno, de acuerdo con el hecho conocido de que el oxígeno promueve la quimisorción de NO y su conversión sobre óxidos y zeolitas{Centi y Perathoner, (1995) y referencias internas}.

Dado que en nuestro sistema estos procesos de catálisis sólo se observan en las muestras con cobre y en presencia de oxígeno, es posible que ambos elementos promuevan la formación de las especies adsorbidas  $N_xO_y$  necesarias para la dismutación. Los resultados presentados en esta memoria apuntan en esta dirección, ya que se ha observado un mayor poder oxidante de la fase de cobre en el sistema  $CuO_x/ZrO_2$ , respecto al  $CuO$  másico (TPR, Capítulo III), lo que facilitaría la adsorción reactiva (oxidativa) del NO. Esta hipótesis queda respaldada por los resultados obtenidos con DTP y FT-IR tras la adsorción de mezclas gaseosas (Capítulo V), donde se observa la adsorción reactiva de NO para generar distintas especies nitrato y nitrito superficiales ( $NO_x^-$ ,  $x=2,3$ ), cuando hay oxígeno en la mezcla de reacción, especies de cobre en estado divalente e incluso mediante tratamientos previos de calcinación con oxígeno. Aunque cada una de estas condiciones por separado favorecen la adsorción re-

activa de NO y en todos los casos se forman las mismas especies ( $\text{NO}_x^-$ ,  $x=2,3$ ), únicamente se observa la dismutación del NO en el sistema con cobre y en presencia de oxígeno. Este hecho tan significativo podría explicarse suponiendo que el oxígeno es necesario para promover la renovación continua de las especies mencionadas, que de otro modo acabarían agotándose tras un corto periodo de tiempo, al perder la superficie su capacidad de adsorción oxidativa como consecuencia del consumo de las especies superficiales que posibilitan dicha adsorción. Por otro lado, el papel esencial del cobre podría estar relacionado con la disminución observada mediante DTP de la temperatura de desorción de NO y  $\text{O}_2$  en presencia de cobre (Figura V-12), indicando que este metal afecta a la estabilidad de las especies  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ) presentes en la superficie, facilitando su reactividad.

Asumiendo el modelo de adsorción propuesto en las Figuras V-23 y V-24, tras la adsorción de las primeras especies, estas se transformarían unas en otras e incluso podrían ir migrando por la superficie, a través de la rotura y formación de enlaces M-O (siendo M= Cu, Zr). La mayor labilidad de las especies adsorbidas en el sistema con cobre podría explicarse en función de la menor fortaleza del enlace Cu-O, lo cual estaría relacionado con su gran capacidad para cambiar de estado de oxidación, como han mostrado las experiencias XPS y XAS (Capítulo V).

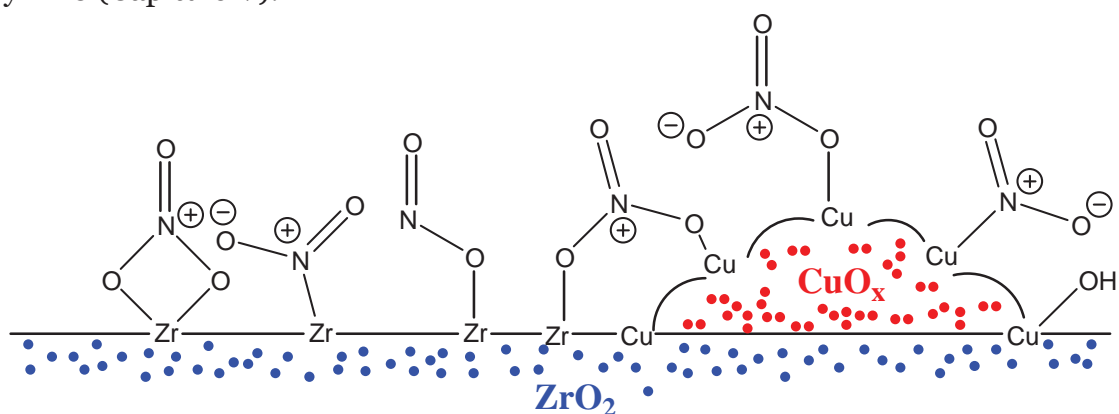


Figura VII-1.- Diversas especies  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ), adsorbidas en la superficie de  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

En cualquier caso, como también reflejan los resultados de XPS y XAS, aunque la dismutación de NO, pudiera promover algún cambio en el estado de oxidación de la fase de cobre, las condiciones fuertemente oxidantes restablecerían mayoritariamente la especie  $\text{Cu}^{2+}$ .

Los otros dos procesos de eliminación de  $\text{NO}_x$  estudiados en la presente memoria, la *reducción catalítica con hidrocarburos* (HC-CR), y la *reducción catalítica selectiva* (HC-SCR), utilizan un reductor de naturaleza hidrocarbonada añadido a la mezcla gaseosa reactiva. Debido a que estos procesos se diferencian únicamente en la ausencia o presencia de oxígeno, por conveniencia se discuten conjuntamente. De ellos, el proceso HC-SCR es el más interesante, puesto que ésta es la situación más cercana a las condiciones de trabajo de un catalizador en las aplicaciones prácticas, y por tanto será el objeto principal de esta discusión.

Como se ha mostrado en el Capítulo IV, el  $\text{ZrO}_2$  es activo en los procesos HC-CR y HC-SCR, aumentando significativamente su reactividad la presencia de cobre. Como se discutió ampliamente en el Capítulo I de esta memoria, el

proceso HC-SCR ha sido extensamente estudiado, existiendo una amplia bibliografía donde se han sugerido varios mecanismos de reacción, afectados por un gran número de variables\*. En el caso de los sistemas catalíticos basados en cobre, numerosos autores han indicado que la formación de un complejo del tipo  $\text{Cu}^+\text{-NO}$  es crítica para la activación de  $\text{NO}$ {Ansell y col., (1993); Burch y Millington, (1993); Liu y Robota, (1994); Liu y Robota, (1993); Adelman y col., (1996); Curtin y col., (1997); Sarkany y Sachtler, (1994); Grünert y col., (1994); Pârvulescu y col., (1998); Valyon y May, (1993)}. De acuerdo con este modelo, la estabilización de  $\text{Cu}^+$  podría ser crucial en el proceso, y se generaría a partir de la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  por las moléculas de hidrocarburo (mecanismo *redox*){Burch y Millington, (1993)}. En otras interpretaciones, se postula la interacción directa entre el  $\text{NO}$ {Chajar y col., (1994); Sasaki y col., (1992)}, o el  $\text{NO}_2$ {Ukisu y col., (1993); Ukisu y col., (1991); Gaudin y col., (1996); Petunchi y Hall, (1993); Shelef, (1995); Centi y Perathoner, (1995) y referencias internas} y las especies hidrocarbonadas derivadas del reductor, presentes en la superficie del catalizador†, lo que podría constituir el paso limitante en la reducción de  $\text{NO}$ {Burch y Scire, (1994)}. Debido a la complejidad del proceso, es razonable que ninguna de estas interpretaciones puedan tomarse como definitivas y etapas más complejas pueden tener el control general de la reacción de eliminación de  $\text{NO}_x$ .

Por ello, para verificar todas las hipótesis planteadas, es necesario indagar en ciertos aspectos relevantes que permitan discernir el mecanismo o mecanismos seguidos por la reacción. Estos aspectos, que a continuación pasaremos a discutir, son: 1) el estado, dispersión e interconversión entre las distintas *especies de cobre*, 2) el papel del *oxígeno* y la relación entre la oxidación del hidrocarburo y la reducción de  $\text{NO}$ , 3) el papel del *hidrocarburo* y las posibles *reacciones colaterales* que puede sufrir, 4) la presencia e influencia de *depósitos carbonosos* en el catalizador, 5) la naturaleza y reactividad de las *especies adsorbidas* en la superficie catalítica en las condiciones de reacción, y finalmente 6) el papel de diversos compuestos que pueden influir sobre la eficacia del proceso, de entre los cuales el más importante es el *agua*, debido a su presencia en las condiciones reales de reacción.

En la literatura existe un amplio estudio de los centros activos en catalizadores a base de cobre, siendo los sistemas basados en zeolitas los más ampliamente estudiados{Pârvulescu y col., (1998); Centi y Perathoner, (1995) y referencias internas}. Estos sistemas son generalmente los más activos, habiéndose sugerido que su mayor reactividad se debe a su capacidad para dispersar el cobre a nivel atómico, debido a que la actividad SCR depende de la dispersión{Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas}. En todos los trabajos anteriormente citados, y en general en los sistemas a base de  $\text{CuO}_x$  soportado sobre óxidos{Fonema y Ying, (2001); Pârvulescu y col., (1998); Centi y Perathoner, (1995)}, se pone de manifiesto la influencia sobre la actividad catalítica de la ***distribución y dispersión del cobre*** en la superficie, dependiendo ésta última entre otras cosas, del soporte utilizado. Bethke y colaborado-

\* A modo de recordatorio se pueden citar como factores más importantes que influyen en el mecanismo del proceso HC-SCR: el *catalizador empleado*{Amidiris y col., (1996); Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas}, el *tipo de hidrocarburo* utilizado como reductor{Witzel y col., (1994); Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas; Shelef, (1995) y referencias internas}, y las condiciones generales de reacción, como son la *presencia de otros gases* (vapor de agua, óxidos de azufre, etc. {Adams y col., (1996); Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas}), *proporciones relativas de  $\text{NO}/\text{NO}_2$* {Bosch y Janssen, (1988) y referencias internas}, y como caso extremo, la ausencia de oxígeno en la mezcla reactiva (HC-CR).

† Esto constituye lo que en el Capítulo I se denominó *mecanismo bifuncional*, donde el  $\text{NO}$  se activaría mediante su oxidación a  $\text{NO}_2$ , y el hidrocarburo por adsorción en los centros ácidos del catalizador.

res<sup>{Bethke y col., (1995)}</sup>, autores pioneros en el estudio del proceso HC-SCR sobre  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , encontraron que la dispersión del cobre disminuye cuando se incrementa el contenido del mismo, y paralelamente otros autores<sup>{Shimokawabe y col., (1990); Pietrogiamici y col., (1999)}</sup>, han indicado que los centros de cobre aislados son las especies predominantes cuando el contenido en cobre está en torno al 3% en muestras preparadas por impregnación, mientras que con mayores porcentajes se forman partículas de  $\text{CuO}$  con tamaños crecientes.

Los resultados recogidos en la presente memoria, concuerdan con la bibliografía, observándose que en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , tras un tratamiento de calcinación, las especies estables sobre la superficie del óxido de circonio son los iones  $\text{Cu}^{2+}$ <sup>{Aritani y col., (2000); Morterra y col., (1998); Okamoto y col., (1998); Okamoto y col., (1997)}</sup>, y no una fase másica de  $\text{CuO}$ , lo que se traduce, por ejemplo, en una *temperatura de reducción* inferior, un *espectro de absorción de rayos X* notablemente diferente e incluso diferencias en el *espectro de fotoelectrones*. Con bajos contenidos en cobre, del orden del 3% o inferiores, estos iones se hallan uniformemente distribuidos e interaccionando con la superficie de óxido de circonio, -lo que aumenta la reducibilidad de las mismas (TPR)-, y la reactividad guarda relación con el contenido en cobre. Sin embargo, cuando se incrementa el contenido del mismo con valores superiores al 6% en masa, y comienzan por tanto a formarse pequeñas partículas de  $\text{CuO}$ , la actividad catalítica permanece prácticamente constante, siendo independiente del contenido metálico (Capítulo IV). Este resultado sugiere que la actividad catalítica del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  está relacionada con la concentración de especies de cobre iónico, ya sea  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Cu}^+$ , siendo las partículas de  $\text{CuO}$  inactivas en los procesos de eliminación de  $\text{NO}_x$ , quizás debido a su alta actividad en la combustión del hidrocarburo<sup>{Bethke, Kung y col., (1995)}</sup>.

En nuestro trabajo se ha encontrado que la dispersión de la fase soportada de cobre es muy estable frente a los tratamientos térmicos a temperaturas de hasta  $400^\circ\text{C}$  (Figura VI-20), en incluso aumenta en algunos casos (Figura VI-26). Esto podría ser consecuencia de una especial interacción entre el soporte  $\text{ZrO}_2$  y la fase soportada ( $\text{CuO}_x$ ), mostrada por varias de las técnicas empleadas en esta memoria (TPR, XAS, XPS), y guardaría relación con la aparición de especies  $\text{Cu}^+$  en la interfase  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  (Figura VII-2) al someterla a calentamiento a vacío o en atmósfera inerte, y también con la imposibilidad de oxidar todo el cobre presente en los sistemas  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  (Figuras VI-37, VI-41 y VI-45). Además, este hecho podría estar relacionado con la alta estabilidad de la actividad catalítica en condiciones de reacción, aún cuando se han realizado los ensayos a temperaturas mayores ( $550^\circ\text{C}$ ), a las de estabilización del catalizador ( $450^\circ\text{C}$ ), sin que se haya observado la desactivación del mismo.

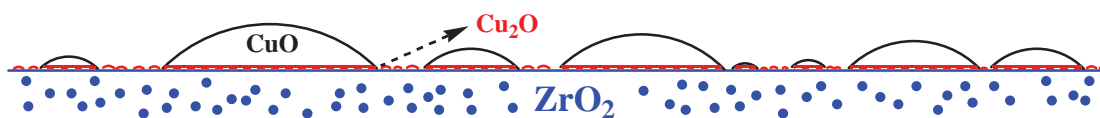


Figura VII-2.- Partículas de  $\text{CuO}_x$  sobre  $\text{ZrO}_2$ , donde se indica que en la interfase puede encontrarse estabilizadas las especies  $\text{Cu}^+$ .

Otro aspecto importante respecto a los centros de cobre, es el estado de oxidación del mismo durante estos procesos catalíticos, y si éste cambia en un ciclo de oxidación-reducción (mecanismo *redox*), si es único o si existe un equilibrio entre los distintos estados de oxidación. Como se ha referido más



arriba, algunos autores indican que las especies  $\text{Cu}^+$  son críticas para la activación del NO mediante la formación del complejo  $\text{Cu}^+\text{NO}$ {Ansell y col., (1993); Burch y Millington, (1993); Liu y Robota, (1994); Liu y Robota, (1993); Adelman y col., (1996); Curtin y col., (1997); Sarkany y Sachler, (1994); Grünert y col., (1994); Pârvulescu y col., (1998); Valyon y May, (1993)}. Por otro lado las especies  $\text{Cu}^{2+}$  podrían actuar como oxidantes del NO activándolo en forma de  $\text{NO}_2$ , o bien oxidar parcialmente los hidrocarburos, lo que en ambos casos produciría especies de cobre en estados de oxidación inferiores a +2{Shelef, (1995); Montreuil y Shelef, (1992); Shelef y col., (1994)}. Diversos autores que han estudiado la actividad catalítica del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , vuelven a incidir sobre la posible participación de un mecanismo *redox* que implicaría la existencia de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^+$  en equilibrio{Aritani y col., (2000); Figueras y col., (1998); Burch y Millington, (1993); Morterra y col., (1998); Pietrogiamomi y col., (2002); Delahay y col., (1998); Okamoto y Gotoh, (1997)}, proponiéndose concretamente a las especies  $\text{Cu}^+$ , como los centros activos en el proceso  $\text{CH}_4$ -SCR{Aritani y col., (2000)}.

En nuestro caso, las dos técnicas utilizadas en la caracterización del estado fisicoquímico del cobre (XAS y XPS) indican que en condiciones HC-SCR el cobre se encuentra en su casi totalidad como especies divalentes  $\text{Cu}^{2+}$  (estudiado en el intervalo 350 a 500°C), en todos los casos con un porcentaje de cobre monovalente inferior al 15% (véanse las Figuras VI-37, VI-41 y VI-45). La imposibilidad de oxidar completamente las especies de cobre aún en condiciones fuertemente oxidantes podría indicar que una parte de las especies  $\text{Cu}^+$  se encuentran situadas en la interfase  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  (Figura VII-2), enterradas por partículas de  $\text{CuO}$  y por tanto con pocas probabilidades de interaccionar con la fase gaseosa\*.

Sin embargo, en otras condiciones como la presencia de un hidrocarburo puro, o tras el calentamiento a vacío (*reducción térmica*)<sup>†</sup>, se estabilizan con facilidad especies  $\text{Cu}^+$  o incluso cobre en estado metálico  $\text{Cu}^0$ , produciéndose en este último extremo una importante agregación de la fase de cobre (XAS). También las especies monovalentes resultan estables en condiciones de reacción HC-CR (mezclas NO/HC/Ar), aunque con diferencias según la naturaleza del hidrocarburo empleado. Además de inducir la estabilización de especies  $\text{Cu}^+$ , los tratamientos térmicos en condiciones HC-CR conducen a la formación de residuos carbonosos en la vecindad de los centros de cobre, por craqueo del hidrocarburo correspondiente, tal y como ponen de manifiesto los resultados de *espectroscopia infrarroja* mostrados en el Capítulo V (la formación de estos depósitos se discute más adelante). La experiencia realizada con el sistema modelo Cu/grafito (Capítulo VI), muestra que el grafito, que realizaría un papel análogo al de los depósitos carbonosos en el catalizador  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , es capaz de estabilizar especies de  $\text{Cu}^+$ , incluso cuando se calienta en presencia de un agente oxidante como el NO en un amplio intervalo de temperatura.

\* En principio esto también sería consistente con la ausencia en los espectros de infrarrojo de bandas de absorción correspondientes a los aductos  $\text{Cu}^+\text{NO}$  o  $\text{Cu}^+(\text{NO})_2$  (véase nota al pie de la página 300). Sin embargo, dichas bandas tampoco se observan en condiciones donde por otras técnicas (XPS, XAS, Capítulo VI), se ha probado la generación de especies  $\text{Cu}^+$ , lo que sería debido a la inestabilidad que muestran estos aductos (véase epígrafe V-1).

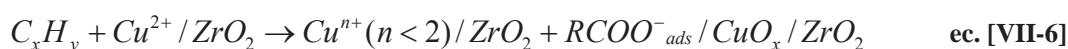
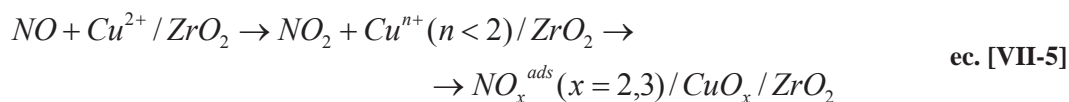
† La irradiación con rayos X en condiciones de *ultra alto vacío* también puede originar especies  $\text{Cu}^+$ , mediante la fotorreducción de especies  $\text{Cu}^{2+}$ , por lo que las experiencias XPS podrían estar afectadas por esta razón. Sin embargo, como se ha indicado en el Capítulo II, durante la adquisición de los espectros se han tomado todas las precauciones necesarias para minimizar este efecto y en todo caso, es un fenómeno ajeno al mecanismo de actividad catalítica.



En resumen, los resultados aquí presentados indican que las especies  $\text{Cu}^{+2}$  tienen un papel preponderante en los procesos HC-SCR, mientras que las especies  $\text{Cu}^+$  tendrían una importancia mucho más limitada por encontrarse en su mayor parte ocluidas en la interfase entre el cobre y el soporte. En este sentido, es conveniente recordar que ni siquiera tras la exposición de especies  $\text{Cu}^+$  (obtenidas por reducción previa de especies  $\text{Cu}^{2+}$ ), a una atmósfera de NO, ha sido posible detectar mononitrosilos de cobre (I)  $\text{Cu}^+\text{NO}$  por FT-IR, observándose en cambio la oxidación de los centros  $\text{Cu}^+$  a cobre divalente (XPS Capítulo VI). Esta reacción daría lugar a la formación de especies  $\text{NO}^-$  (ec. [VII-4]), las cuales han sido detectadas en diversas condiciones experimentales a lo largo del transcurso de este trabajo mediante *espectroscopia infrarroja* ( $\approx 1.185 \text{ cm}^{-1}$ , Figuras V-42, V-47 y V-48).



Por otro lado, la alta reducibilidad de la fase de cobre dispersa sobre la superficie del  $\text{ZrO}_2$  (TPR Capítulo III), es una indicación sobre su posible actuación como agente oxidante del NO, transformándolo en  $\text{NO}_2$  (que ha sido observado como producto en los procesos HC-CR), o bien oxidar parcialmente los hidrocarburos, lo que en ambos casos facilitaría la adsorción oxidativa de ambos reactivos en la superficie del catalizador. En condiciones SCR las especies  $\text{Cu}^{n+}$  ( $n < 2$ ), serían oxidadas rápidamente de nuevo a  $\text{Cu}^{2+}$ .



Por tanto, a pesar de que en condiciones SCR no ha sido posible detectar la presencia de especies monovalentes de cobre estables en el soporte de óxido de circonio, en otras condiciones se observa la presencia de especies  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^0$ , además de  $\text{Cu}^{2+}$ , estando la proporción de las mismas influenciada por distintos factores, entre ellos fundamentalmente la naturaleza del hidrocarburo en condiciones de reacción HC-CR y la presencia de oxígeno en condiciones HC-SCR. Los datos incluidos en la presente memoria muestran, al igual que han observado previamente otros autores<sup>{Morterra y col., (1998)}</sup>, la facilidad con la que este metal soportado experimenta procesos de reducción y oxidación, y por tanto, la posibilidad de que el equilibrio entre estos estados de oxidación del cobre en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  pueda ser crucial y jugar un papel muy importante en estos catalizadores (*mecanismo redox*).

El segundo punto a tratar se refiere al **efecto de la presencia de oxígeno en la mezcla de reacción**. Como se ha indicado en el Capítulo I, se ha especulado mucho sobre el papel del oxígeno en el proceso SCR. Éste puede radicar en la activación de alguno de los reactivos, ya sea el NO o bien el hidrocarburo, e incluso que este pueda influir sobre los sitios activos del catalizador como apuntan ciertos estudios realizados sobre los sistemas Cu-ZSM-5, Cu-ZSM-14 y Cu-ZSM-114<sup>{Petunchi y Hall, (1993)}</sup>. Por el momento, no existe una explicación satisfactoria sobre el papel preciso que tiene el oxígeno, y las propuestas planteadas se han obtenido fundamentalmente mediante el estudio de sistemas zeolíticos.

En esta memoria se han estudiado los procesos de reducción catalítica de  $\text{NO}_x$  en presencia (SCR) y ausencia (CR) del mismo, observándose una gran influencia sobre las propiedades catalíticas del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ .

En términos generales, el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  es un catalizador de oxidación de hidrocarburos  $\text{C}_3$  bastante eficaz, quedando en estos casos desfavorecido el proceso de reducción de NO como consecuencia del consumo competitivo del reductor. Sólo con el empleo de propeno se consigue, en una ventana estrecha de temperatura en torno a los  $300^\circ\text{C}$ , una conversión elevada de NO ( $\approx 40\%$ ,  $[\text{Cu}] < 3\%$ ). En el caso de la reacción con el reductor más inerte  $\text{CH}_4$ -SCR, se consigue una reducción de NO algo superior ( $\approx 50\%$ ,  $[\text{Cu}] = 3\text{-}6\%$ ), aunque a mayor temperatura ( $\approx 350^\circ\text{C}$ ), por encima de la cual, la combustión de metano se hace muy acusada bajando la conversión de NO.

Hemos también podido comprobar como el proceso de combustión directa del hidrocarburo con oxígeno, además de estar favorecido al incrementar la temperatura de reacción, se favorece con el aumento del contenido en cobre presente, como consecuencia principalmente de la acumulación de especies tridimensionales de CuO, que crecen al aumentar el contenido metálico, y que como se sabe, favorecen los procesos de combustión {Bethke, Kung y col., (1995)}.

Aunque el oxígeno es responsable de la combustión directa del hidrocarburo, (reacción que compite con la reducción de NO), se ha observado que la adición de oxígeno a la mezcla de reacción de hasta un 3% aproximadamente, incrementa el grado de conversión de NO en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , mientras que el proceso de combustión del hidrocarburo permanece prácticamente invariable en las condiciones  $\text{CH}_4$ -SCR (Figura IV-35, Capítulo IV). Este hecho es conocido desde hace tiempo en el proceso  $\text{NH}_3$ -SCR, sobre materiales catalíticos de distinta naturaleza como son las zeolitas y óxidos soportados {Bosch y Janssen, (1988) y referencias internas}, y también ha sido observado en otros procesos HC-SCR, tanto por el aporte de oxígeno a la fase gaseosa, como por la inclusión de oxígeno en la molécula reductora {Shelef, (1995) y referencias internas; Centi y Perathoner, (1995) y referencias internas}.

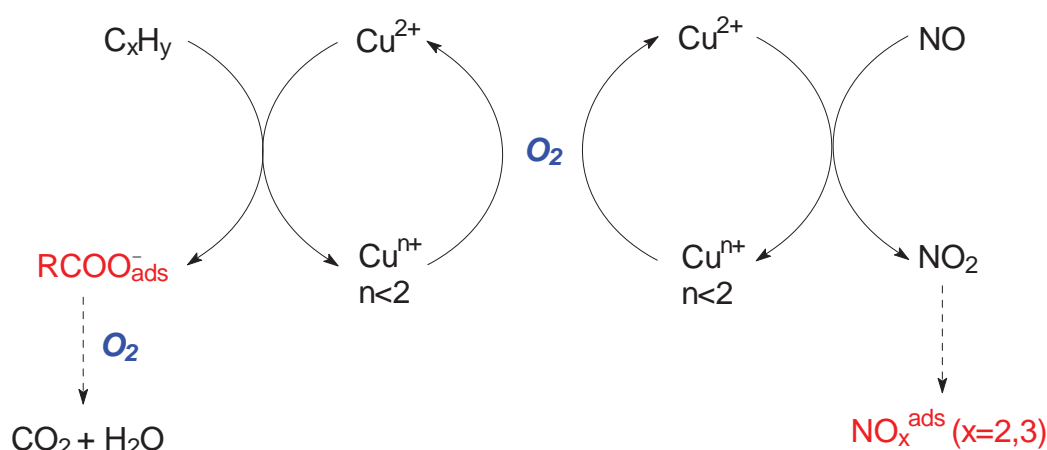


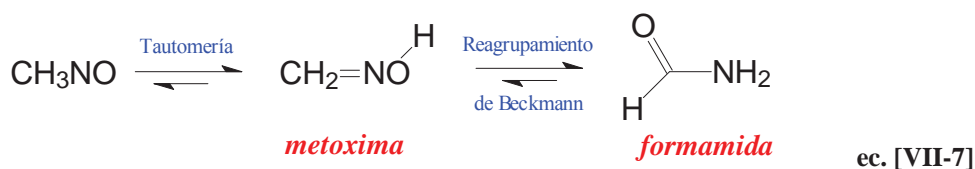
Figura VII-3.- Esquema mecanístico redox para el proceso HC-SCR.

Los datos obtenidos en la presente memoria (Figura VII-3), sugieren que el efecto principal del oxígeno es estabilizar las especies de cobre  $\text{Cu}^{2+}$ , como indican los datos de XPS y XAS (Capítulo VI), favorecer la adsorción reactiva de NO para generar especies  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ), más abundantes y a la vez más lábiles en el sistema con cobre, como muestran los datos DTP y FT-IR (Capítulo

lo V), y probablemente eliminar o disminuir la concentración de depósitos carbonosos en la superficie catalítica (Capítulo V).

El tercer punto importante en el estudio de la actividad catalítica, lo constituye la **naturaleza y reactividad del hidrocarburo** utilizado como reductor. En esta memoria se han empleado metano, propano y propeno, que presentan una reactividad creciente ( $\text{CH}_4 < \text{C}_3\text{H}_8 < \text{C}_3\text{H}_6$ ). Este orden de reactividad coincide con el observado en el proceso de reducción catalítica HC-CR. Por el contrario, en el proceso HC-SCR, el hidrocarburo más inerte químicamente  $\text{CH}_4$ , posee una actividad similar al reductor más reactivo  $\text{C}_3\text{H}_6$ , sobre todo con bajos contenidos en cobre ( $\text{CH}_4 \approx \text{C}_3\text{H}_6 > \text{C}_3\text{H}_8$ ). Esto es debido a que el propano y el propeno cuando el contenido en cobre es igual o superior al 3%, se consumen preferentemente por reacción con el oxígeno\*, siendo ésta reacción colateral la que compite más fuertemente con el proceso de reducción. Es un hecho conocido que en la mayoría de los sistemas de catálisis heterogénea, los reductores comunes se consumen preferentemente por combustión catalítica con el oxígeno, sobre todo si este se encuentra presente en exceso<sup>{Shelef, (1995) y referencias internas}</sup>. Sólo bajo ciertas condiciones, usualmente a temperaturas inferiores a 400°C, y especialmente cuando el reductor contiene nitrógeno, se consigue reducir en gran medida el proceso de combustión del mismo.

Además de la combustión directa con oxígeno, el hidrocarburo puede consumirse en otros procesos competitivos, disminuyendo así la selectividad del proceso HC-SCR, y generando productos colaterales, como pueden ser otros hidrocarburos (por craqueo térmico), HCN y restos carbonosos que se depositan en la superficie del catalizador (esto último se tratará en detalle más adelante). En el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , únicamente en condiciones de reacción HC-CR, se ha observado la aparición de productos minoritarios como HCN y  $\text{CH}_4$  (con el empleo de hidrocarburos  $\text{C}_3$ ), favorecidos a mayores y menores contenidos de cobre respectivamente, y especialmente con el empleo de propeno. El metano puede provenir de reacciones de craqueo térmico de los hidrocarburos  $\text{C}_3$  sobre la superficie del catalizador, y el HCN a través de un mecanismo radicalario, que implicaría la reacción de especies  $\cdot\text{CH}_3$  (producidas por la activación del hidrocarburo) con NO y  $\text{NO}_2$ , generando nitrosometano  $\text{CH}_3\text{NO}$ , y nitrometano  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  respectivamente<sup>{Cant y col., (1999)}</sup>. Estos a su vez pueden interconvertirse uno en el otro mediante procesos *redox*. El nitrosometano se ve implicado en los siguientes equilibrios:



Aunque la formamida puede descomponerse originando HCN y agua por un lado, o bien amoníaco y CO por otro, la formación del cianuro de hidrógeno está cinéticamente favorecida<sup>{Vollhardt y Schore, (1996)}</sup>. El HCN generado, puede actuar como reductor en los procesos estudiados, e incluso oxidarse con el oxígeno presente originando  $\text{CO}_2$ , nitrógeno y agua, por lo que su formación puede quedar oculta en algunos casos.

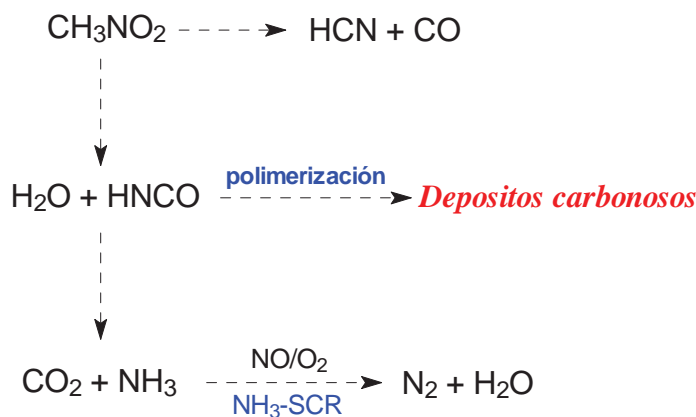
\* Este efecto puede deberse a que, a mayores contenidos en cobre, aumenta la cantidad de agregados de  $\text{CuO}$ , que como se ha indicado anteriormente, favorecen los procesos de combustión de hidrocarburos, afectando más al propeno (por ser más reactivo químicamente), que al metano.

Se ha planteado que el HCN puede ser un producto colateral<sup>{Cant y col., (1999)}</sup>, o incluso un intermedio de reacción del proceso de reducción de NO<sup>{Misono y col., (1997)}</sup>. De hecho, se ha detectado como producto de reacción en el caso de trabajar con catalizadores poco activos. Otras posibilidades mencionadas en la bibliografía como intermedios de reacción en los procesos HC-SCR<sup>{Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas}</sup>, son por ejemplo *R*-NO<sub>2</sub>, *R*-ONO, *R*-CO y NCO, donde *R* es un resto hidrocarbonado procedente del hidrocarburo utilizado como reductor. Sin embargo, en nuestro sistema únicamente se ha observado HCN entre los productos de reacción gaseosos, además de NO<sub>2</sub>, y como se verá más adelante, también otras especies químicas adsorbidas en la superficie del catalizador (N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Cu<sup>2+</sup>-NO, -COO<sup>-</sup>, depósitos carbonosos (coque), -CN) (véase FT-IR, Capítulo V), y en el sistema modelo Cu/grafito (-CN, -C-NO<sub>x</sub>) (XPS, Capítulo VI), que en principio podrían actuar como intermedios de reacción o estar involucrados en el proceso.

Como se ha indicado más arriba, y en la introducción de esta memoria (Capítulo I), una de las hipótesis que aparecen frecuentemente en la bibliografía especializada sobre HC-SCR, es que los hidrocarburos empleados como reductores pueden originar, a través de reacciones colaterales de craqueo térmico, **depósitos de naturaleza carbonácea (coque)**, sobre la superficie del material catalítico. Se ha especulado mucho en relación con este punto, así como sobre la posible influencia de los mismos en la reactividad del sistema catalítico<sup>{Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas; Shelef, (1995); Centi y Perathoner, (1995) y referencias internas; d'Itri y Sachtler, (1993); Petunchi y col., (1993); Guisnet y Magnoux, (1994); Centi y Trifirò, (1984)}</sup>. La posible formación de depósitos carbonosos de composición compleja en la superficie catalítica no es un hecho en modo alguno trivial, y en gran número de publicaciones se proponen mecanismos de reacción donde los mencionados depósitos juegan un papel fundamental como intermedios en los procesos de eliminación de los óxidos de nitrógeno. Sin embargo, debido a la existencia de gran cantidad de factores que pueden influir sobre la formación de depósitos carbonosos, como son el sistema catalítico empleado, el tipo de hidrocarburo, la presencia o ausencia de oxígeno, y en general las condiciones de reacción, el englobarlos a todos ellos en un mecanismo de reacción coherente y único es bastante complicado como se apunta en numerosos artículos bibliográficos<sup>{Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas}</sup>.

En la presente memoria se ha constatado la existencia de reacciones de craqueo térmico predominantemente con los hidrocarburos C<sub>3</sub>, detectándose metano entre los productos de reacción en condiciones HC-CR (Capítulo IV), por lo que es plausible que también se originen depósitos carbonosos en la superficie del sistema CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Las experiencias XPS (Capítulo VI), proporcionan sólo ligeros indicios de la formación de depósitos carbonosos con los tres hidrocarburos empleados. Sin embargo, las experiencias FT-IR (Capítulo V), realizadas principalmente con propano, confirman la aparición de especies carboxilato y de tipo coque en la superficie catalítica tras la adsorción de este hidrocarburo a alta temperatura, tanto en condiciones oxidantes como reductoras. Como se ha indicado, uno de los factores que influyen sobre los procesos de formación de depósitos carbonosos es la naturaleza del hidrocarburo empleado, y es conocido que los alquenos se craquean más fácilmente que los alcanos debido a su mayor reactividad química y a su mayor facilidad para polimerizar<sup>{Vollhardt y Schore, (1996)}</sup>, por lo que de los tres hidrocarburos empleados en nuestro estudio, cabe esperar que sea el propeno el que debe mostrar una ma-

yor facilidad para formar dichos depósitos. Aunque generalmente se asume que el metano, a diferencia de otros hidrocarburos más complejos, no favorece la deposición de restos carbonosos, esto podría también ocurrir a través de la formación de intermedios de reacción de tipo  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , de acuerdo con el esquema general recogido en la ec. [VII-8]{Cant y col., (1999)}.



ec. [VII-8]

Por tanto, *a priori* es posible la formación de dichos depósitos a partir de los tres hidrocarburos utilizados, favorecidos especialmente en condiciones de reacción HC-CR. En el proceso HC-SCR, el oxígeno prevendría o disminuiría en gran medida su formación mediante un proceso de combustión. En sistemas zeolíticos intercambiados con cobre, se ha observado que cuando se emplean alcanos como agentes reductores, únicamente en ausencia de oxígeno aparecen depósitos de carbón{Petunchi y col., (1993)}. Por contra, con alquenos se produce la formación de estos depósitos de carbón tanto en presencia como en ausencia de oxígeno{d'Itri y Sachtler, (1993)}. La velocidad a la que se forman los depósitos dependerá de la competición entre la combustión del hidrocarburo activado y la polimerización del mismo, estando esta última más favorecida en los alquenos que en los alcanos{Vollhardt y Schore, (1996)}. Algunos autores{Centi y Perathoner, (1995) y referencias internas}, han sugerido que la concentración de hidrocarburo puede influir en la velocidad relativa de los dos procesos y así influir en la formación de los depósitos.

En nuestro caso, los datos FT-IR, recogidos en el Capítulo V, indican que si bien la presencia de oxígeno no impide la formación de depósitos carbonosos derivados del craqueo del propano, la naturaleza de estos depósitos es diferente, prevaleciendo en estas condiciones la formación de especies superficiales de tipo carboxilato.

La detección por XPS de especies  $-\text{C-NO}_x$  y  $-\text{CN}$ , en el sistema modelo *Cu/grafito* tras ser sometido a tratamientos térmicos con NO (Capítulo VI), constituye un indicio de la participación de los depósitos de carbón en el proceso de reducción de NO, al menos en condiciones HC-CR. Este experimento mostró que el cobre favorece la reducción de NO con carbón y la formación de las especies arriba mencionadas. Las especies  $-\text{CN}$ , también han sido detectadas por espectroscopia FT-IR en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , así como la desaparición de las especies carboxilato en contacto con NO a temperaturas superiores a los  $350^\circ\text{C}$ . Todo ello apunta a que en el sistema catalítico  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  las distintas especies carbonosas están implicadas en los procesos de reducción de  $\text{NO}_x$ , a través de procesos similares a los que de forma más clara se observan en



el sistema Cu/grafito. No obstante, las experiencias FT-IR muestran claramente que dichos depósitos se forman mayoritariamente con propano (hidrocarburos  $C_3$ ), mientras que con metano, en caso de formarse son prácticamente indetectables, por lo que la participación arriba apuntada de los depósitos carbonados en la eliminación de  $NO_x$  se circunscribe únicamente a los hidrocarburos capaces de formarlos, o sea, propano y propeno de los tres ensayados en esta memoria.

En el Capítulo V, se ha estudiado la **naturaleza y reactividad de las especies adsorbidas** en la superficie del sistema catalítico  $CuO_x/ZrO_2$ . En él se ha demostrado que, tras la exposición a NO y mezclas NO/ $O_2$ , tanto en dicho sistema como en el soporte de  $ZrO_2$ , se forman de manera mayoritaria especies superficiales *nitro*, *nitrito monodentado* y *nitrato quelato*, anotadas conjuntamente como  $NO_x^-$  ( $x=2,3$ ), de acuerdo con lo observado previamente por otros autores<sup>{Indovina y col., (1991); Hadjiivanov y col., (2002); Delahay y col., (1997)}</sup>. La estabilidad de estas especies es inferior en presencia de cobre en el sistema catalítico, de acuerdo con la menor temperatura de desorción observada mediante espectroscopia infrarroja y especialmente por DTP. En general, tanto la presencia de oxígeno como la previa calcinación del sistema favorecen la adsorción reactiva de NO, por lo que deben de existir especies reactivas de oxígeno en la superficie, estabilizadas durante los tratamientos oxidantes, que favorecen dicha adsorción oxidativa del NO<sup>{Shimokawabe y col., (1992)}</sup>.

Las condiciones de adsorción oxidante que favorecen la aparición de las especies  $NO_x^-$  ( $x=2,3$ ), también facilitan la adsorción reactiva de hidrocarburos. Este efecto es notorio en el caso del propano, con el que se generan especies carboxilato adsorbidas, que evolucionan a depósitos de coque al elevar la temperatura en condiciones reductoras (estos depósitos también se originan directamente al adsorber propano sobre el catalizador previamente reducido). En cualquier caso, la adsorción reactiva de NO y propano es competitiva, ya que se ha observado que los depósitos de carbón y las especies carboxilato impiden la formación de especies  $NO_x^-$  ( $x=2,3$ ), debido a que cubren la superficie y consumen las especies reactivas de oxígeno (véanse las Figuras V-54 y V-55). La coadsorción de NO, propano y oxígeno, produce una mezcla de especies adsorbidas nitrato, nitrito y carboxilato/coque, cuya composición relativa depende de variables como la temperatura y las condiciones oxidantes.

Aunque en el sistema  $CuO_x/ZrO_2$ , el cobre constituye un nuevo sitio de adsorción, las especies detectadas de mononitrosilo de cobre (II) ( $Cu^{2+}-NO$ ,  $1.964-1.845\text{ cm}^{-1}$ <sup>{Hadjiivanov, (2000); Shimokawabe y col., (1992)}</sup>)\*, son muy lábiles y desorben a temperatura ambiente, por lo que su papel puede ser limitado en los procesos estudiados. Sin embargo, como ya se ha comentado, es destacable que las experiencias DTP (Capítulo V) demuestran que la temperatura de desorción de las especies  $NO_x^-$  ( $x=2,3$ ) es menor respecto al sistema sin cobre, lo que podría indicar que este elemento promueve la movilidad y labilidad de dichas especies, localizadas probablemente sobre las propias partículas de cobre o en los bordes de las mismas (véase Figura VII-1).

\* El dinitrosilo de cobre (II)  $Cu^{2+}-(NO)_2$ , y el mononitrosilo de cobre (I)  $Cu^+-NO$  ( $1.820-1.740\text{ cm}^{-1}$ ), son especies muy inestables y a menudo no se detectan<sup>{Hadjiivanov (2000) y ref. internas; Fu y col., (1991)}</sup>. Este último se convierte fácilmente, en presencia de NO en fase gas, en la especie dinitrosilo,  $Cu^+(NO)_2$  ( $1.827-1.823\text{ cm}^{-1}$  y  $1.735-1.729\text{ cm}^{-1}$ ).



En cuanto a la reactividad de las especies adsorbidas, se han encontrado datos muy relevantes que muestran que el NO reacciona a alta temperatura con estas especies de carbono (coque), produciendo especies adsorbidas con el grupo funcional  $-\text{CN}$ , a la temperatura en la que se observa actividad HC-CR, junto con la paulatina aparición de especies  $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ , ya sea por oxidación de especies  $\text{Cu}^+$ , o por eliminación de los depósitos que decoran dichas especies de cobre (véase Figura V-55)\*. Además, en el caso de coexistencia de especies adsorbidas procedentes del NO ( $\text{NO}_x^-$ ,  $x=2,3$ ), y las procedentes del hidrocarburo (coque y, o especies carboxilato), también se observa reacción entre las mismas (véanse las Figuras V-56 y V-57). Por tanto, en el caso de los hidrocarburos  $\text{C}_3$ , que producen con cierta facilidad residuos carbonosos, las observaciones experimentales sugieren que la reducción de NO transcurre principalmente por reacción entre las especies adsorbidas en la superficie del catalizador a través de un *mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood* (Figura IV-32). En el caso del metano, el hecho de que en ninguna de las situaciones se ha llegado a observar la formación de cantidades significativas de especies hidrocarbonadas superficiales o como subproductos de reacción, junto con la comprobación experimental de la reactividad del metano gaseoso con las especies  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ) adsorbidas (véanse los resultados RTP en el Capítulo V), sugieren que en este caso el proceso transcurre predominantemente a través de un *mecanismo Eley-Rideal*.

Finalmente, en lo que respecta al ***efecto de la presencia de agua*** en los procesos HC-SCR y HC-CR, los estudios realizados en la presente memoria demuestran en una primera aproximación, que produce una desactivación general de la actividad catalítica, siendo ésta de carácter reversible al eliminar el vapor de agua en la mezcla reactiva. Es conocido desde hace tiempo que el vapor de agua inhibe considerablemente la conversión de NO en los sistemas zeolíticos intercambiados con cobre<sup>{Pârvulescu y col., (1998) y referencias internas}</sup>. Recordemos que las investigaciones realizadas por otros autores indican la suma de al menos dos efectos: por un lado la adsorción competitiva sobre los iones cobre<sup>{Mizumoto y col., (1979)}</sup>, y por otro, la modificación de la estructura de la zeolita. En cuanto al primero de ellos, se ha indicado que la presencia de agua no sólo produce adsorción competitiva, sino que también puede producir modificaciones en la quimisorción de los reactivos y puede tener un efecto en la reoxidación del cobre reducido<sup>{Yu y Kevan, (1991)}</sup>, e incluso incrementar el oxígeno adsorbido químicamente<sup>{Iwamoto y col., (1977)}</sup>. El segundo efecto es más drástico ya que el agua puede inducir tanto la modificación de la geometría de los sitios metálicos activos (coordinación y posición), debido a la sinterización del cobre<sup>{Shelef y col., (1994); Wichterlova y col., (1993)}</sup>, como causar desaluminización de la estructura, lo que conlleva una modificación de la acidez Brønsted<sup>{Petunchi y Hall, (1994)}</sup>, e *in extremis*, concluir con la destrucción del armazón de la zeolita debido al crecimiento de cristales de  $\text{CuO}$ , todo ello de carácter irreversible<sup>{Kharas y col., (1993); Lan y col., (1996)}</sup>.

En nuestro caso, y en condiciones HC-CR, la incorporación de vapor de agua conduce a una disminución general de la conversión de NO que va acom-

---

\* Otro dato que apoya la existencia de este tipo de interacción entre NO gaseoso y los depósitos carbonosos, proviene de los experimentos realizados con el sistema Cu/grafito, donde se observa que tras la exposición de dicho sistema a NO se forman especies  $-\text{C-NO}_x$ , que evolucionan a especies  $-\text{CN}$  mediante tratamientos térmicos.

pañada de un descenso de los productos colaterales (HCN, oxidación de NO a baja temperatura, etc.). Además, al menos en las condiciones por nosotros empleadas, la desactivación es plenamente reversible en todas las circunstancias estudiadas, lo que indica claramente la ausencia de modificaciones estructurales importantes en nuestro sistema. Este resultado sugiere por tanto que la influencia del agua en este sistema se circunscribe a procesos de adsorción competitiva, la modificación del grado de hidroxilación superficial y, o de las especies de oxígeno presentes en la superficie.

Singularmente en el caso del proceso CH<sub>4</sub>-SCR (véanse las Figuras IV-23 y IV-30), se observa un incremento en la conversión de NO a temperaturas superiores a  $\approx 425^{\circ}\text{C}$ , lo que de acuerdo con algunos estudios previos<sup>{Iwamoto y col., (1977)}</sup> podría deberse a que en estas condiciones, el vapor de agua favorece la formación de especies NO<sub>x</sub><sup>-</sup> adsorbidas.

En resumen, como ha quedado claro en la discusión anterior, las reacciones catalíticas que tienen lugar en el sistema estudiado son complejas, con dependencia de muchos factores experimentales, por lo que resulta difícil la asunción de un esquema simple de reacción. En cualquier caso, los resultados aquí expuestos permiten esbozar los siguientes **modelos** para los dos procesos catalíticos considerados, HC-CR y HC-SCR.

Los procesos HC-CR en el sistema catalítico CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, tienen lugar a través de especies adsorbidas en la superficie del catalizador, procedentes de la adsorción reactiva de NO y, en el caso de los reactivos C<sub>3</sub>, del hidrocarburo, que pueden conducir a la aparición de especies NO<sub>x</sub><sup>-</sup> (x=2,3) por un lado, junto con depósitos carbonosos y, o especies parcialmente oxidadas (que evolucionan a especies tipo coque a elevada temperatura), por otro. La reactividad de los distintos hidrocarburos viene marcada por la capacidad para producir dichos depósitos (adsorción reactiva, craqueo), prácticamente indetectables en el caso del metano y más abundantes con propano y propeno. Aunque algunos autores han indicado que estos depósitos pueden ser en parte inertes frente a la reacción con NO y O<sub>2</sub>, y que pueden reaccionar a elevada temperatura con NO<sub>2</sub> produciendo nitrógeno<sup>{Tanaka y col., (1994)}</sup> (condiciones en ambos casos que corresponderían a las de SCR), también pueden producir la reducción de las especies NO<sub>x</sub><sup>-</sup> superficiales (condiciones CR), originando la formación de compuestos orgánicos que son descompuestos en especies -CN y, o NCO<sup>{Adelman y col., (1996)}</sup>. Estas especies pueden a su vez reaccionar con especies NO<sub>x</sub> superficiales o de la fase gaseosa, generando los productos de reacción SCR<sup>{Hadjivanov (2000)}</sup>. En nuestro sistema se ha detectado la especie intermedia -CN en las condiciones HC-CR, lo que sugiere la participación del mecanismo anterior, de manera que la etapa inicial, que da lugar a los procesos de reducción de NO<sub>x</sub>, podría ser la formación de especies activadas de hidrocarburo, donde la estabilidad de los carbocationes o radicales derivados de estos compuestos, marcan la reactividad de los mismos. La actividad HC-CR aumenta en presencia de cobre, indicando que este metal favorece el proceso ya sea facilitando las reacciones que producen la adsorción reactiva del NO y el hidrocarburo (proporcionando centros ácidos para las reacciones de craqueo térmico del hidrocarburo, o como oxidante), o bien por influir sobre la estabilidad de las especies adsorbidas en el sistema en las condiciones de reacción favoreciendo los procesos de reducción. En todo caso, su actuación promoviendo la adsorción reactiva del hidrocarburo podría tener como consecuencia su reducción, por lo que se detectan especies Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>0</sup>, en estas condiciones, estando las primeras estabili-

zadas en la cercanía de los depósitos orgánicos. Posteriormente el NO gaseoso podría revertir esta situación oxidando dichos centros a  $\text{Cu}^{2+}$ , existiendo por tanto un equilibrio entre dichas especies, con la participación de un mecanismo de tipo *redox*. Frente a este mecanismo que sería de naturaleza *Langmuir-Hinshelwood*, en el caso del metano predominaría un mecanismo de tipo *Eley-Rideal* donde el hidrocarburo en fase gaseosa reaccionaría con las especies  $\text{NO}_x^-$  superficiales.

En el caso de la *reacción HC-SCR*, se ha establecido que el  $\text{NO}_x$  preadsorbido en el catalizador en forma de especies nitrato, nitrito y nitro ( $\text{NO}_x^-$ ,  $x=2,3$ ), pueden reaccionar fácilmente con reductores hidrocarbonados<sup>{Beutel y col., (1995); Adelman y col., (1996); Hadjiivanov y col., (1996); Centi y Perathoner, (1996); Sun y col., (1997)}</sup>. En la presente memoria, se ha observado mediante experiencias RTP (Capítulo VI), que el metano en estado gaseoso, reacciona con las especies  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ), adsorbidas en la superficie del catalizador, en el intervalo de temperatura 350-390°C, que corresponde a la temperatura de desorción de las especies nitrato observada mediante experiencias DTP. A menor temperatura el enlace es muy fuerte, y a mayor temperatura los nitratos se han desorbido con lo cual no es posible su reacción. Los hidrocarburos propano y propeno, se muestran ineficaces en el proceso HC-SCR puesto que sufren la combustión directa con oxígeno a temperaturas bajas, donde todavía no se ha producido la disminución de la fortaleza del enlace de las especies nitrato adsorbidas, por lo que bajo estas condiciones no es posible la reducción de NO.

En este proceso, la presencia de cobre favorece la reacción, disminuyendo la temperatura a la que se observa actividad catalítica, respecto a la del soporte  $\text{ZrO}_2$ . Ello es debido, bien a que disminuyen la estabilidad de las especies nitrato adsorbidas en las partículas de  $\text{CuO}_x$ , o en el borde de las mismas, en condiciones de reacción, o bien a que favorecen la migración y movilidad de las especies nitrato, en especial las bidentadas, y que al alcanzar las partículas de la fase de cobre, disminuye la fortaleza del enlace. En condiciones SCR el cobre se encuentra principalmente como  $\text{Cu}^{2+}$ , pudiendo este realizar un papel de agente oxidante del NO y, o de los hidrocarburos, revertiendo rápidamente de nuevo a  $\text{Cu}^{2+}$  por la presencia de oxígeno gaseoso. En todo caso, de nuevo el papel de un mecanismo *redox* es de suma importancia en este proceso, mientras que los mecanismos propuestos en la bibliografía que suponen la activación del NO mediante la formación del aducto  $\text{Cu}^+\text{NO}$ , no parece desempeñar un papel significativo en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ . De nuevo, es necesario indicar que la complejidad del proceso y la multiplicidad de resultados obtenidos parecen incidir sobre la posible actuación de varios mecanismos, dependiendo de las condiciones experimentales utilizadas, como la naturaleza y concentración de hidrocarburo, presencia de oxígeno, etc.).

Por último, quisiéramos incidir sobre los resultados obtenidos con el **sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  electrodepositado en láminas de acero**, y su **aplicación en un reactor de reflujo** con volúmenes y velocidades espaciales de carácter semi-industrial. Si bien, la actividad catalítica de este sistema en estas condiciones no ha sido optimizada, lo que supondría un dilatado estudio de la ingeniería química de la reacción, estos resultados preliminares ponen de manifiesto el potencial de aplicación de este catalizador en condiciones de reacción reales, con el aliciente de utilizar gas natural (metano) como reductor, un combustible que en la actualidad es fácilmente disponible y asequible, ade-

más de ser menos pernicioso para el medioambiente en comparación con otros reductores actualmente utilizados.

## VII.2. Conclusiones.

Considerando los datos experimentales obtenidos y atendiendo a la discusión de los mismos se pueden establecer como conclusiones principales las siguientes:

- 1<sup>a</sup>. El sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en polvo está constituido por partículas de tamaño nanométrico, obteniéndose la máxima concentración de especies dispersas de cobre en relación a la cantidad de fase soportada, para un 3% en masa de este elemento.
- 2<sup>a</sup>. Como consecuencia de la interacción existente entre los dos óxidos en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , la fase de cobre exhibe una gran estabilidad térmica y presenta propiedades características diferentes de las correspondientes a una fase másica, incrementándose su capacidad *redox*.
- 3<sup>a</sup>. Los catalizadores  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  son activos en los procesos de eliminación de  $\text{NO}_x$  mediante reducción con un hidrocarburo, observándose la influencia de las condiciones experimentales (el oxígeno presente, la naturaleza y reactividad del hidrocarburo empleado, la concentración de especies de cobre disperso, la presencia de agua, etc.). Entre los factores generales que incrementan la actividad se encuentran la concentración de especies aisladas de cobre y la presencia de oxígeno. Además se observa una alta estabilidad térmica en condiciones de reacción.
- 4<sup>a</sup>. El NO y los hidrocarburos  $\text{C}_3$  interaccionan con la superficie del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  produciendo especies adsorbidas de tipo  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ) y carboxilato/coque respectivamente. Esta adsorción se ve favorecida por la presencia de oxígeno. A su vez el cobre facilita la labilización de las especies  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ), facilitando su reacción en los procesos de eliminación. Estas especies parecen ser los intermedios de reacción en los procesos estudiados, observándose otras especies intermedias de tipo  $-\text{C}-\text{NO}_x$  y  $-\text{CN}$  resultado de su reacción mutua.
- 5<sup>a</sup>. En procesos sin oxígeno (HC-CR), se observa una mayor actividad con los hidrocarburos más reactivos, mientras que con oxígeno (HC-SCR), la actividad es mayor con metano, como consecuencia del incremento de la reacción colateral de combustión directa del reductor, más favorecida con los hidrocarburos más reactivos, y la modificación y, o eliminación de los posibles depósitos orgánicos formados en la superficie catalítica.
- 6<sup>a</sup>. Las rutas mecanísticas dependen de la capacidad del hidrocarburo para sufrir procesos de craqueo y formar depósitos carbonosos en la superficie del catalizador. Así el proceso con metano transcurre predominantemente a través de un mecanismo de tipo *Eley-Rideal* por reacción de metano gaseoso con especies  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ) adsorbidas, y los

procesos con hidrocarburos  $C_3$  transcurren mayoritariamente a través de un mecanismo tipo *Langmuir-Hinshelwood* en el que reaccionan las especies adsorbidas  $NO_x^-$  ( $x=2,3$ ), y depósitos orgánicos procedentes del hidrocarburo. En todos los casos la capacidad *redox* de la fase soportada de cobre es fundamental en el proceso.

- 7<sup>a</sup>. Los diagramas de estado químico obtenidos con los sistemas modelo en láminas  $m-CuO_x/ZrO_x$ , y el *Análisis de Factores* de los espectros XANES, son métodos adecuados para el estudio de la fase soportada de cobre en los sistemas  $CuO_x/ZrO_2$ , obteniéndose información sobre el grado de dispersión y el estado de oxidación.
- 8<sup>a</sup>. El sistema  $CuO_x/ZrO_2$  presenta una buena actividad en el proceso  $CH_4$ -SCR, comparable a la que se obtiene con hidrocarburos más reactivos como el propeno, sin la generación de productos colaterales perjudiciales para el medio ambiente como HCN,  $NO_2$ , etc., y con una gran estabilidad hidrotermal, lo que constituye uno de los resultados más importantes de este trabajo.
- 9<sup>a</sup>. La deposición electroforética del sistema  $CuO_x/ZrO_2$  en láminas de acero austenítico, ha proporcionado una forma de presentación del catalizador que puede ser adecuada en aplicaciones semi-industriales.







# BIBLIOGRAFÍA



## Capítulo VIII. Bibliografía

Para citar la bibliografía se ha nombrado en primer lugar a los autores separados por punto y coma, con las iniciales detrás del apellido correspondiente, seguido del nombre de la revista abreviado en cursiva, el año de publicación (en negrita), el volumen (en cursiva), y la primera página.

Autor 1, A1.; Autor 2, A2; Autor 3, A3; *Revista*, año, *volumen*, página.

A

Adams, K.M.; Cavataio, J.V.; Hammerle, R.H.; *Appl. Catal., B*, 1996, **10**, 157.

Adelman, B.J.; Beutel, T.; Lei, G.D.; Sachtler, W.M.H.; *Appl. Catal. B*, 1995, **11**, L1.

Adelman, B.J.; Beutel, T.; Lei, G.D.; Sachtler, W.M.H.; *J. Catal.*, 1996, **158**, 327.

Albert, R.M.; Yates, J.J.; “*The Surface Scientists’s Guide to Organometallic Chemistry*” American Chem. Soc., Washington, DC, 1987.

Alfani, E.W.; *Catal. Rev.*, 1982, 340.

- Alstrup, I.; Moller, P.J.; *Appl. Surf. Sci.*, 1988, 33/34, 143.
- American Society for Testing and Materials, E 902-88, *Surf. Inter. Anal.*, 1991, 17, 889.
- Amidiris, M.D.; Zhang, T.; Farrauto, R.J.; *Appl. Catal., B*, 1996, 10, 203.
- Amirnazmi, A.; Benson, J.E.; Boudart, M.; *J. Catal.*, 1973, 30, 138.; *J. Catal.*, 1973, 30, 55.
- Ansell, G.P.; Diwell, A.F.; Golunski, S.E.; Hayes, J.W. Rajaram, R.R.; Truex, T.J.; Walter, A.P.; *Appl. Catal., B*, 1993, 2, 81.
- Arakawa, H.; Sayama, K.; *Res. Chem. Intermed.*, 2000, 26(2), 145.
- Argille, C.; Rhead, G.E.; *Surf. Sci. Rep.*, 1989, 10, 277.
- Aritani, H.; Kawaguchi, S.; Yamamoto, T.; Tanaka, T.; Okamoto, Y.; Imamura, S.; *Chem. Lett.*, 2000, 532.
- Armor, J.N.; *Appl. Catal. B*, 1992, 1, 221.
- Armor, J.N.; *Catal. Today*, 1995, 26, 147.
- Aylor, A.; Larsen, S.; Reimer, J.; Bell, A.T.; *J. Catal.*, 1995, 157, 592.
- Aylor, A.; Lobree, L.; Reimer, J.; Bell, A.T.; *J. Catal.*, 1997, 170, 390.

## B

- Bae, J.W.; Park, J.Y.; Hwang, S.W.; Yeom, G.Y.; Kim, K.D.; Cho, Y.A.; Jeon, J.S.; Choi, D.; *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147 (6), 2380.
- Barranco, A.; Yubero, F.; Espinós, J.P.; González-Elipe, A.R.; *Surf. Interface Anal.*, 2001, 31, 761.
- Barranco, A.; Yubero, F.; Mejías, J.A.; Espinós, J.P.; González-Elipe, A.R. *Surf. Sci.*, 2001, 482-485, 680.
- Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 373.
- Baulsir, C.F.; Tague, T.J.; "Introduction to Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy" Spectra-Tech Technical note, 2000.
- Becker, L.; Förster, H.; *Appl. Catal. A.*, 1997, 153, 31.
- Bensitel, M.; Moravek, V.; Lamotte, J.; Saur, O.; Lavalley, J.C.; *Spectrochim. Acta*, 1987, 43A, 1487.

- Bethke, K.A.; Alt, D.; Kung, M.C.; *Catal. Lett.*, 1994, 25, 37.
- Bethke, K.A.; Kung, M.C.; Yang, B.; Shah, M.; Alt, D.; Li, C.; Kung, H.H.; *Catal. Today*, 1995, 26, 169.
- Bethke, K.A.; Li, C.; Kung, M.C.; Yang, B.; Kung, H.H.; *Catal. Lett.*, 1995, 31, 287.
- Beutel, T.; Adelman, B.; Lei, G.D.; Sachtler, W.M.H.; *Catal. Lett.*, 1995, 32, 83.
- Bhatia, S.; Beltramini, J.; Do, D.D.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1989/90, 31, 431.
- Blackmond, D.G.; Goodwin, J.G.Jr.; Lester, J.E.; *J. Catal.*, 1982, 78, 34.
- Blanco, J.; Ávila, P.; Fierro, J.L.G.; *Appl. Catal. A*, 1993, 96, 331.
- Bleier, A.; Cannon, R.M.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1986, 73, 71.
- Boccuzzi, G.; Baricco, M.; Guglielminotti, E.; *Appl. Surf. Sci.*, 1993, 70-71, 147.
- Boccuzzi, F.; Guglielminotti, E.; Martra, G.; Cerrato, G.; *J. catal.*, 1994, 146, 449.
- Bonin, D.; Kaiser, P.; Freitigny, C.; Desbarres, J.; “*Structures Fines d’Absorption des Rayos X en Chimie, Vol. 3. Logiciels d’Analyse EXAFS*”. Editores Dexpert, H.; Michalowicz, A.; Verdagner, M.; Société Française de Chimie, Paris, 1989.
- Bosch, H.; Janssen, F.; *Catal. Today*, 1988, 2, 369.
- Botta, S.G.; Navío, J.A.; Hidalgo, M.C.; Restrepo, G.M.; Litter, M.I.; *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 1999, 129(1-2), 89.
- Brandin, J.G.M.; Anderson, L.A.H.; Odenbrand, C.U.I.; *Catal. Today*, 1989, 4, 187.
- Briggs, D.; Seah, M.P.; “*Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*” 2ª edición, John Wiley & Sons, Ltd. 1990.
- Brigham, E.O.; “*The Fast Fourier Transform*”. Prentice Hall, Englewood Cliffs. New York, 1974.
- Brunnauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309.
- Buckles, G.J.; Hutchings, G.J.; *J. Catal.*, 1995, 151, 33.
- Burch, R.; Breen, J.P.; Meunier, F.C.; *Appl. Catal. B*, 2002, 39, 283.
- Burch, R.; Millington, P.J.; *Appl. Catal. B*, 1993, 2, 101.
- Burch, R.; Scirè, S.; *Appl. Catal. B*, 1994, 3, 295; *Catal. Lett.*, 1994, 27, 177.

Busca, G.; Lorenzelli, V.; *Mater. Chem.*, 1982, 7, 89.

## C

Caballero, A.; *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla, 1991.

Campbell, C.T.; Grant, A.W.; Starr, D.E.; Parker, S.C.; Bondzie, V.A.; *Topics Catal.*, 2001, 14 (1-4), 43.

Cant, N.W.; Cowan, A.D.; Liu, I.O.Y.; Satsuma, A.; *Catal. Today*, 1999, 54, 473.

Centi, G.; Nigro, C.; Perathoner, S.; Stella, G.; *Catal. Today*, 1993, 17, 159.

Centi, G.; Perathoner, S.; *Appl. Catal. A*, 1995, 132, 179.

Centi, G.; Perathoner, S.; *Catal. Today*, 1996, 29(1-4), 117.

Centi, G.; Perathoner, S.; Dall'Olio, L.; *Appl. Catal. B*, 1996, 7(3-4), 359.

Centi, G.; Perathoner, S.; Shioya, Y.; Anpo, M.; *Res. Chem. Intermed.*, 1992, 17, 125.

Centi, G.; Trifirò, F.; *Appl. Catal.*, 1984, 12, 1.

Chajar, Z.; Primet, M.; Praliaud, H.; Chevrier, M.; Gauthier, C.; Mathis, F.; *Catal. Lett.*, 1994, 28, 33.

Chao, C.; Lunsford, J.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 71.

Chen, H.Y.; Voskoboinikov, T.; Sachtler, W.M.H.; *J. Catal.*, 1998, 180, 171.

Chen, J.P.; Yang, R.T.; *J. Catal.*, 1993, 139, 277.

Chmielewski, A.G.; Sun, Y.; Zimek, Z.; Bulka, S.; Licki, J.; *Rad. Phys. Chem.*, 2002, 65, 397.

Cho, B.K.; *J. Catal.*, 1994, 148, 697.

Cho, B.K.; Shanks, B.H.; Bailey, J.E.; *J. Catal.*, 1989, 115, 486.

Choi, E.Y.; Nam, I. S.; Kim, Y.G.; Cheng, J.S.; Lee, J.S.; Nomura, M.; *J. Mol. Catal.*, 1991, 69, 247.

Choy, K.; Bai, W.; Clarojrochkul, S.; Steele, B.C.H.; *J. Power Sources*, 1998, 71(1-2), 361.

Chu, X.; Schmidt, L.D.; *Surf. Sci.*, 1992, 268, 325.



Conard, T.; Ghijsen, J.; Vohs, J.M.; Thiry, P.A.; Caucano, R.; Jonson, R.L.; *Surf. Sci.*, 1992, 265, 31.

Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Murillo, C.A.; Bochmann, M.; "Advanced Inorganic Chemistry" 6<sup>a</sup> Edition, John Wiley and Sons, New York, 1999.

Cowan, A.D.; Dumpelmann, R.; Cant, N.W.; *J. Catal.*, 1995, 151, 356.

Cox, R.A.; Penkett, S.A.; *Acid Deposition*, Ed. Beilke, S.; Elshout, A.J.; Reidel, Dordrecht, 1983, p. 56.

Curtin, T.; Grange, P.; Delmon, B.; *Catal. Today*, 1997, 35, 121.

## D

d'Itri, J.L.; Sachtler, W.M.H.; *Appl. Catal. B*, 1993, 2, L7.

d'Itri, J.L.; Sachtler, W.M.H.; *Catal. Lett.*, 1992, 15, 289.

Dandekar, A.; Vannice, M.A.; *J. Catal.*, 1998, 178, 621.

Delahay, F.; Coq, B.; Ensuque, E.; Figueras, F.; Saussey, J.; Poignant, F.; *Langmuir*, 1997, 13, 5588.

Delahay, G.; Coq, B.; Ensuque, E.; Figuéras, F.; *Catal. Lett.*, 1996, 39, 105.

Delahay, G.; Ensuque, E.; Coq, B.; Figuéras, F.; *J. Catal.*, 1998, 175, 7.

Delk, F.S.; Vavere, A.; *J. Catal.*, 1984, 85, 380.

Derwent, R.G.; Stewart, H.N.M.; *Atmos. Environ.*, 1973, 7, 385.

Desimoni, E.; Casella, G.I.; Morone, A.; Salvi, A.M.; *Surf. Interface Anal.*, 1990, 15, 627.

Di Castro, V.; Furlani, C.; Polzonetti, G.; Cozza, C.; *J. Electrón Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1979, 17, 299.

Djonev, B.; Tsyntsarsky, B.; Klissurski, D.; Hadjiivanov, K.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, 93, 4055.

Duffy, B.L.; Curry-Hyde, H.E.; Cant, N.W.; Nelson, P.F.; *J. Catal.*, 1994, 149, 11.

Duffy, B.L.; Curry-Hyde, H.E.; Cant, N.W.; Nelson, P.F.; *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 1729.

Dumesic, J.A.; Topsoe, N.Y.; Topsoe, H.; Chen, Y.; Slabaiak, T.; *J. Catal.*, 1996, 163, 409.

## E

Egelhoff, J. W.F. “*Surface Science Report, 6*”. Nort-Holland 253 Amsterdam, 1987.

Egelhoff, W.F.Jr.; *Phys. Rev. B*, 1984, 30, 1052.

Eisenbach, D.; Gallei, E.; *J. Catal.*, 1979, 56, 377.

Espinós, J.P.; Lassaletta, G.; Caballero, A.; Fernández, A.; González-Elipe, A.R.; Stampfl, A.; Morant, C.; Sanz, J.M.; *Langmuir*, 1998, 14, 4908.

Espinós, J.P.; Morales, J.J.; Barranco, A.; Caballero, A.; Holgado, J.P.; González-Elipe, A.R.; *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 6921.

Espinós, J.P.; Stabel, A.; González-Elipe, A.R. *Surf. Sci.*, 1998, 325, 326.

Espinós, J.P.; *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla, 1990.

## F

Fabian, P.; “*Atmosphere and environment: Chemical processes, human interference, ozone layer, air pollution, smog, acid rain*”, Springer Verlag, Berlin, 1984.

Fenimore C.P.; *13<sup>th</sup> Int. Symp. on Combustión*, Pittsburgh, 1971, p.373.

Fenimore, C.P.; *Combust. Flame*, 1972, 19, 289.

Figueras, F.; Coq, B.; Ensueque, E. Tachon, D.; Delahay, G.; *Catal. Today*, 1998, 42, 117.

Fisher, I.A.; Bell, A.T.; *J. Catal.*, 1998, 178, 153.

Fleisch, T.H.; Mains, G.J.; *Appl. Surface Sci.*, 1982, 10, 51.

Fokema, M.D.; Ying, J.Y.; *Catal. Rev.*, 2001, 43(1 & 2), 1.

Fritz, A.; Pitchon, V.; *Appl. Catal. B*, 1997, 13, 1.

Fu, Y.; Tian, Y.; Lin, P.; *J. Catal.*, 1991, 132, 85.

## G

- Gaarenstroom, S.W.; Winograd, N.; *J. Chem. Phys.*, 1977, 67, 3500.
- Galvagno, S.; Paravano, G.; *J. Catal.*, 1978, 55, 178.
- Gandhi, G.S.; Shelef, M.; *J. Catal.*, 1973, 28, 1.
- Gani, M.S.J.; *Industr. Ceram.*, 1994, 14(4), 163.
- Gardner, S.D.; Singamsetty, C.S.K.; Booth, G.L.; He, G.R.; Pittman, C.U.; *Carbon*, 1995, 33(5), 587.
- Garin, F.; *Appl. Catal. B*, 2001, 222, 183.
- Gas Encyclopaedia, L' Air Liquide, Elsevier, New York, 1976.
- Gaudin, C.; Duprez, D.; Mabilon, G.; Prigent, M.; *J. Catal.*, 1996, 160, 10.
- Germain, J.E.; Laugier, R.; *Bull. Soc. Chim. France*, 1972, 54.
- Glick, H.S.; Klein, J.J.; Squire, W.; *J. Chem. Phys.*, 1957, 27, 850.
- Glusker, J.P.; Trueblood, K.N.; "Crystal Structure Analysis", 2<sup>a</sup> ed., Oxford University Press, 1985.
- González-Elipé, A.R.; Munuera, G.; Espinós, J.P.; *Surf. Inter. Anal.*, 1990, 16, 375.
- Gopalakrishnan, R.; Stafford, p.R.; Davidson, J.E.; Hecker, W.C.; Bartholomew, C.H.; *Appl. Catal.*, 1993, 2, 165.
- Gota, S.; Gautier, M.; Douillard, L.; Thromat, N.; Duraud, J.P.; Fèvre, P.L.; *Surf. Sci.*, 1995, 323, 163.
- Greenwood, N.N; Earnshaw, A.; *Chemistry of the elements*, 2<sup>a</sup> ed. Butterworth and Heinemann editors, 1998.
- Grünert, W.; Hayes, N.W.; Joyner, R.W.; Shapiro, E.S.; Siddiqui, M.R.H.; Baeva, G.N.; *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 10832.
- Grzybek, T.; *Fuel*, 1990, 69, 604.
- Grzybek, T.; Papp, H.; *Appl. Catal. B*, 1992, 1, 271.
- Guisnet, M.; Magnoux, P.; *Appl. Catal.*, 1989, 54, 1.
- Guisnet, M.; Magnoux, P.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 88, 53.

Günzler, H.; Gremlinch, H.U.; “*IR Spectroscopy*”, Wiley-VCH, 2002.

Guo, Q.; Moller, P.J.; *Surf. Sci.*, 1991, 244, 228.

Gutberlet, H.; Schallert, B.; *Catal. Today*, 1993, 16, 207.

Gutiérrez E.; “*Química Inorgánica*” Editorial Reverté, 1993.

# H

Hadjiivanov, K.; Avreyska, V.; Klissurski, D.; Marinova, T.; *Langmuir*, 2002, 18, 1619.

Hadjiivanov, K.; Bushev, V.; Kantcheva, M.; Klissurski, D.; *Langmuir*, 1994, 10, 464.

Hadjiivanov, K.; Dimitrov, L.; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, 27, 49.

Hadjiivanov, K.; Klissurski, D.; Ramis, G.; Busca, G.; *Appl. Catal., B.* 1996, 7, 251.

Hadjiivanov, K.; Knözinger, H.; Tsyntsarski, B.; Dimitrov, L.; *Catal. Lett.*, 1999, 62, 35.

Hadjiivanov, K.; Saussey, J.; Freysz, J.L.; Lavalley, J.C.; *Catal. Lett.*, 1998, 52, 103.

Hadjiivanov, K.I.; *Catal. Rev.*, 2000, 42 (1 & 2), 71.

Halasz, I.; Brenner, A.; Ng, S.K.; *Catal. Lett.*, 1995, 34, 151.

Halasz, I.; Brenner, A.; Ng, S.K.; Hou, Y.; *J. Catal.*, 1996, 161, 359.

Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Sasaki, M.; Ito, T.; Tabata, M.; *Appl. Catal.*, 1990, 64, L1.

Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Sasaki, M.; Ito, T.; Tabata, M.; *Appl. Catal.*, 1991, 70, L15.

Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Tabata, M.; Sasaki, M.; Ito, T.; *Chem. Lett.*, 1991, 2179.

Handbook of data on organic compounds, 3<sup>a</sup> ed Editores David R. Lide y G.W.A. Milne CRC Press 1994.

Haneda, M.; Bion, N.; Daturi, M.; Saussey, J.; Lavalley, J.; Duprez, D.; Hamada, H.; *J. Catal.*, 2002, 206, 114.

- Haneda, M.; Kintaichi, Y.; Inaba, M.; Hamada, H.; *Appl. Surf. Sci.*, 1997, 121/122, 391.
- Hardee, J.R.; Hightower, J.W.; *J. Catal.*, 1984, 86, 137.
- Harkins, W.D.; Jura, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, 66, 1366.
- Hayek, K.; Kramer, R.; Paál, Z.; *Appl. Catal. A*, 1997, 162, 1.
- Hayes, N.W.; Grünert, W.; Hutchings, G.J.; Joyner, R.W.; Shapiro, E.S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 531.
- Hayes, N.W.; Joyner, R.W.; Shpiro, E.S.; *Appl. Catal., B*, 1996, 8, 343.
- Hayhurst A.N.; McLean, N.A.G.; *Nature*, 1974, 251, 303.
- Haymore, B.L. e Ibers, J.A.; *Inorg. Chem.*, 1975, 14, 3060.
- Heaton, D.M.; Rijkeboer, R.C.; van Sloten, P.; *Proceedings Symposium traffic Induced Air Pollution*, Graz, Austria, 1992.
- Hedden, K.; Schoen, N.; *Eur. Patent*, 496096, 1992.
- Held, W.; Koenig, A.; *Ger. Offen, DE 3 642018*, 1987.
- Hierl, R.; Urbach, H.P.; Knozinger, H.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, 88, 355.
- Hoffmann, E.; Charette, J.; Strobant, V.; “*Mass Spectrometry*”, Wiley & Sons, 1996.
- Holgado, J.P.; Álvarez, R.; “*Factoral*” núm R.P.I SE-8111, 1999.
- Holgado, J.P.; Barranco, A.; Yubero, F.; Espinós, J.P.; González-Elipé, A.R. *Surf. Sci.*, 2001, 482-485, 1325.
- Holgado, J.P.; Munuera, G.; Espinós, J.P.; González-Elipé, A.R.; *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 158, 164.
- Huang, Y.J.; Paul Wang, H.; Fu Lee, J.; *Chemosphere*, 2003, 50, 1035.
- Hurst, N.W.; Gentry, S.J.; Jones, A.; McNicol, B.D.; *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1982, 24, 233.

# I

- Imai, J.; Suzuki, T.; Kaneko, K.; *Catal. Lett.*, 1993, 20, 133.

- Indovina, F.; Cordischi, D.; Di Rossi, S.; Ferraris, F.; Ghiotti, G.; Chiorino, A. *J. Mol. Catal.*, 1991, 68, 53.
- Indovina, V.; Occhiuzzi, M.; Pietrogiacomini, D.; Tuti, S.; *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 9967.
- Inomata, N.; Miyamoto, A.; Murakami, Y.; *J. Catal.*, 1980, 62, 140.
- Inoue, T.; Tomishige, K.; Iwasawa, Y.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, 92, 461.
- Inui, T.; Iwamoto, S.; Kojo, S.; Shimizu, S.; Hirabayashi, T.; *Catal. Today*, 1994, 22, 41.
- IUPAC, *Pure & Appl. Chem.*, 1985, 57(4), 603.
- Iwamoto, M.; “*Future Opportunities in Catalytic and Separation Technology*”, ed. M. Misono, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- Iwamoto, M.; “*Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, Studies in Surface Science and Catalysis*”, Editores Weitkamp, J.; Karge, H.G.; Pfeifer, H.; Holderich, W.; Vol. 84, Elsevier, Amsterdam, 1994, p1395.
- Iwamoto, M.; Hamada, H.; *Catal. Today*, 1991, 10, 57.
- Iwamoto, M.; Maruyama, K.; Yamazoe, N.; Seiyama, T.; *J. Phys. Chem.*, 1977, 81, 622.
- Iwamoto, M.; Mizuno, N.; *J. Automot. Eng. (part D Proc. Inst. Mech. Eng.)*, 1993, 207, 23.
- Iwamoto, M.; *Proceedings of Meeting of Catalytic Technology for Removal of Nitrogen Monoxide*, Tokyo, Japan, 1990, p 17.
- Iwamoto, M.; Yahiro, H.; *Catal. Today*, 1994, 22, 5.
- Iwamoto, M.; Yahiro, H.; Mizuno, N.; Zhang, W.; Mine, Y.; Furukawa, H.; Kagawa, S.; *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 9360.
- Iwamoto, M.; Yahiro, H.; Shundo, S.; Yu-u, Y.; Mizuno, N.; *Appl. Catal.*, 1991, 69, L15.
- Iwamoto, M.; Yahiro, H.; Tanda, K.; Mizuno, N.; Mine, Y.; Kagawa, S.; *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 3727.
- Iwamoto, M.; Yahiro, H.; Yu-u, Y.; Shundo, S.; Mizuno, N.; *Shokubai*, 1990, 32, 430.



## J

- Jacob, K.; Knözinger, E.; Benies, S.; *J. Mater. Chem.*, 1993, 3, 65.
- Jacobs, P.A.; Beyer, H.; *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 1174.
- Janssen, F.; Meijer, R.; *Catal. Today*, 1993, 16, 157.
- Janssen, F.; Van der Kerkhof, F.; Bosch, H.; Ross, J.R.H.; *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 5921.
- Janssen, F.J.; *Environmental Catalysis*, Editores Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J.; Wiley, Cap 2 "Stationary Soruces", 1999, pp119-179.
- Jiang, S.P.; Badwal, S.P.S.; *Solid State Ionics*, 1999, 123(1-4), 209.
- Jiménez, V.M.; Espinós, J.P.; González-Elipe, A.R.; *Surf. Interface Anal.*, 1998, 26, 62.
- Jiménez, V.M.; Espinós, J.P.; González-Elipe, A.R.; *Surf. Sci.*, 1996, 366, 556.
- Jiménez, V.M.; Fernández, A.; Espinós, J.P.; González-Elipe, A.R.; *Surf. Sci.*, 1996, 350, 123.
- Jiménez, V.M.; Lassaletta, G.; Fernández, A.; Espinós, J.P.; González-Elipe, A.R.; *Surf. Interface Anal.*, 1997, 25, 292.
- Jiménez, V.M.; Mejías, J.A.; Espinós, J.P.; González Elipe, A.R.; *Surf. Sci.*, 1996, 366, 545.
- Jirka, I.; Bosacek, V.; *Zeolitas*, 1991, 11, 77; Shapiro, E.S.; Grunert, V.; Joyner, R.W.; Baeva, G.N.; *Catal. Lett.*, 1994, 24, 159.
- Jirka, I.; *Surf. Sci.*, 1990, 232, 307.
- Jones, A.; McNicol, B.D.; *Chem. Ind.*, 1986, 24, 129.

## K

- Kakuta, N.; Sumiya, S.; Yoshida, K.; *Catal. Lett.*; 1991, 11, 71.
- Kantcheva, M.; Bushev, V.; Klissurski, D.; *J. Catal.*, 1994, 145, 96.
- Kantcheva, M.M.; Hadjiivanov, K.I.; Klissurski, D.G.; *J. Catal.*, 1992, 134, 299.
- Karge, H.G.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, 58, 531.

- Kasai, P.H.; Bishop, R.J.; *J. Phys. Chem.*, 1977, 81, 1527.
- Kasai, P.H.; Bishop, R.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 5560.
- Kelber, J.A.; Niu, C.; Shepherd, K.; Jennison, D.R.; Bogicevic, A.; *Surf. Sci.*, 2000, 446, 76.
- Kharas, K.C.C.; Robota, H.J.; Liu, D.J.; *Appl. Catal. B*, 1993, 2, 225.
- Kiel, J.H.A.; Edelaar, A.C.S.; Prins, W.; van Swaaij, W.P.M.; *Appl. Catal. B*, 1992, 1, 41.
- Kikuchi, E.; Ogura, M.; Terasaki, I.; Toto, Y.; *J. Catal.*, 1996, 161, 465.
- Kikuchi, E.; Yogo, K.; Tanaka, S.; Abe, M.; *Chem. Lett.*, 1991, 1063.
- Kim, M.H.; Ebner, J.R.; Friedman, R.M.; Vannice, M.A.; *J. Catal.*, 2002, 208, 381.
- Kim, S.; d'Aniello, M.J.; *Appl. Catal.*, 1989, 56, 45.
- Kintaichi, Y.; Hamada, H.; Tabata, M.; Sasaki, M.; Ito, T.; *Catal. Lett.*, 1990, 6, 239.
- Kissa, E.; "Dispersion characterization testing and measurement", *Surf. Sci. Series Vol.*, 84, 1999.
- Klimisch, R.L.; Barnes, G.J.; *Environ. Sci. Technol.*, 1972, 6, 543.
- Koeppel, R.A.; Baiker, A.; Wokaum, A.; *Appl. Catal. A*, 1992, 84, 77.
- Kolar, J.; *Development and status of nitrogen oxide limit values in various countries*, GWF, Gas/Erogas, 1985, 126, 665.
- Komatsu, T.; Nunokawa, M.; Moon, I.S.; Takahara, T.; Namba, S.; Yashima, T.; *J. Catal.*, 1994, 148, 427.
- Koningsberger, D.C.; Prins, R.; "X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES." John Wiley and Sons, New York, 1988.
- Krause, K.R.; Schabes-Retchkiman, P.S.; Schmidt, L.D.; *J. Catal.*, 1992, 134, 204.
- Kubelka, P.; Munk, F.Z.; *Thech. Phys.*, 1931, 12, 593.
- Kucherov, A.V.; Gerlock, J.L.; Jen, H.W.; Shelef, M.; *J. Catal.*, 1995, 152, 63; *Zeolites*, 1995, 15, 9; *Zeolites*, 1995, 15, 15.
- Kucherov, A.V.; Gerlock, J.L.; Jen, H.W.; Shelef, M.; *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 4842.

Kucherov, A.V.; Slinkin, A.A.; Kondrat'ev, D.A.; Bondarenko, T.N.; Rubinshtein, A.M.; Minachev, K.M.; *Zeolitas*, 1985, 5, 320.

Kucherov, A.V.; Slinkin, A.A.; Kondrat'ev, D.A.; Bondarenko, T.N.; Rubinshtein, A.M.; Minachev, K.M.; *Kinet. Katal.*, 1984, 26, 409.

Kung, H.H.; *Studies in Surface Science and Catalysis*, "Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis", (Capítulo 6 "Reduction of oxides"), Elsevier 1989, 45.

## L

Laane, J.; Losen, J.R., *Prog. Inorg. Chem.*, 1986, 28, 465.

Lan, J.Y.; Lei, G.D.; Sachtler, W.M.H.; Kung, H.H.; *J. Catal.*, 1996, 161, 43.

Lassaletta, G.; Fernández, A.; Espinós, J.P.; González-Elipe, A.R.; *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 1484.

Lee, E.A.; Beni, G.; *Phys. Rev. B*, 1977, 15, 2862.

Lefers, J.B.; Lodder, P.; *Eur. Patent*, 427344, 1991.

Levine, I.N.; "Fisicoquímica" McGraw Hill/Interamericana 4<sup>a</sup> edición 1996.

Li, C.; Bethke, K.A.; Kung, H.H.; Kung, M.C.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 813.

Li, Y.; Hall, W.K.; *J. Catal.*, 1991, 129, 202.

Li, Y.; Slager, T.L.; Armor, J.N.; *J. Catal.*, 1994, 150, 388.

Li, Y.J.; Armor, J.N.; *Appl. Catal. B*, 1993, 3, L1.

Li, Y.J.; Armor, J.N.; *Appl. Catal. B*, 1995, 5, L257.

Li, Y.J.; Armor, J.N.; *Appl. Catal.*, 1991, 76, L1.

Li, Y.J.; Armor, J.N.; *Appl. Catal.*, 1992, 1, L21.

Li, Y.J.; Armor, J.N.; *J. Catal.*, 1994, 145, 1.

Li, Y.J.; Hall, W.K.; *J. Catal.*, 1991, 129, 202.

Lide, D.R.; Frederikse, H.P.R.; "Handbook of Chemistry and Physics", 78<sup>th</sup> Edition, CRC Press, 1998.

- Lide, D.R.; Milne, G.W.A.; "Handbook of Data on Organic Compounds", 3<sup>a</sup> Ed., CRC Press, 1994.
- Lietti, L.; Forzatti, P.; Ramis, G.; Busca, G.; Bregan, F.; *Appl. Catal. B*, 1993, 3, 13.
- Liu, D.J.; Robota, H.J.; *Appl. Catal. B*, 1994, 4, 155.
- Liu, D.J.; Robota, H.J.; *Catal. Lett.*, 1993, 21, 291.
- Lizuka, T.; Ikeda, H.; Okazaki, S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, 1986, 82, 61.
- Lobree, L.J.; Aylor, A.W.; Reimer, A.J.; Bell, A.T.; *J. Catal.*, 1999, 181, 189.
- Lokhov, Yu. A.; Musil, Z.; Davydov, A.A.; *Kinet. Katal.*, 1979, 20, 207.
- Loughran, C.J.; Resasco, D.E.; *Appl. Catal., B*, 1995, 5, 351 y *Appl. Catal. B*, 1995, 7, 113.
- Lox, E.S.J.; Engler, B.H.; *Cap 1 Environmental Catalysis- Mobile Sources. "Environmental Catalysis"* Ed. Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J.; Wiley-VCH, 1999, 1.
- Lukyanov, D.B.; Sill, G.; d'Itri, J.L.; Hall, W.K.; *J. Catal.*, 1995, 153, 265.
- Lyon, R.K., *Int. J. Chem. Kinet.*, 1976, 3, 315.
- Lyon, R.K.; Tenner, A.R.; *Reducing nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) emissions by ammonia injection, 71st Annual Meeting*, Houston, Texas, 1978, Proc. Annu. Meet. Air Pollut. Control Assoc., 1978, 71, 78.

## M

- Malet, P.; Caballero, A.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1988, 84(7), 2369.
- Manney, G.L.; Froidevaux, L.; Waters, J.W.; Zurek, R.W.; Read, W.G.; Elson, L.S.; Kumer, J.B.; Mergenthaler, J.L.; Roche, A.E.; O'Neill, A.; Harwood, R.S.; McKenzie, I.; Swinbank, R.; *Nature*, 1994, 370, 429.
- March, J.; "Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure" 3<sup>a</sup> ed., Wiley, New York, 1985.
- Markvart, M.; Pour, P.; *J. Catal.*, 1967, 7, 279.
- Martens, G.; Rabe, P.; Swentner, N.; Werner, A.; *Phys. Rev. B*, 1978, 17, 1481.

- Martínez Arias, A.; Soria, J.; Conesa, J.; Seoane, X.; Arcoya A.; Cataluña, R.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, *91*, 1679.
- Mason, M.G.; *Phys. Rev. B*, 1983, *27*, 748.
- Matsumoto, S.; Yolota, K.; Doi, H.; Kimura, M.; Sekiazawa, K.; Kasahura, S.; *Catal. Today*, 1994, *22*, 127.
- Mejías, J.A.; Jiménez, V.M.; Lassaletta, G.; Fernández, A.; Espinós, J.P.; González Elipe, A.R.; *J. Phys. Chem.*, 1996, *100*, 16255.
- Misono, M.; Hirao, Y.; Yokoyama, C.; *Catal. Today*, 1997, *38*, 157.
- Misono, M.; Kodo, K.; *Chem. Lett.*, 1991, 1001.
- Mitchel, J.W.; Tarbell, J.M.; *AIChE J.*, 1982, *28*, 302.
- Miyata, H.; Konishi, S.; Ohno, T.; Hatayama, F.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, *91*, 1557.
- Mizumoto, M.; Yamazoe, N.; Seiyama, T.; *J. Catal.*, 1979, *59*, 319.
- Mizuno, N.; Yamato, M.; Tanaka, M.; Misono, M.; *J. Catal.*, 1991, *132*, 560.
- Moller, P.J.; Nerlov, J.; *Surf. Sci.*, 1994, *307-309*, 591.
- Monti, D.A.; Baiker, A.; *J. Catal.*, 1983, *83*, 323.
- Montreuil, C.N.; Shelef, M.; *Appl. Catal. B*, 1992, *1*, L1.
- Moretti, G.; *Catal. Lett.*, 1994, *23*, 135.
- Moretti, G.; *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.*, 1998, *95*, 95.
- Moretti, G.; Porta, P.; *Surf. Sci.*, 1993, *287/288*, 1076.
- Morterra, C.; Giamello, E.; Cerrato, G.; Centi, G.; Perathoner, S.; *J. Catal.*, 1998, *179*, 111.
- Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D. “*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*”; Perkin-Elmer Corporation: Minesota, 1992.
- Murakami, Y.; Inomata, M.; Mori, K.; Ui, T.; Suzuki, K.; Miyamoto, A.; Hattori, T.; “*Preparation of Catalysts III, Studies in Surface Science and Catalysis*”, Ed.: Poncelet, G.; Grange, P.; Jacobs, P.A.; Elsevier, Amsterdam, 1987, *16*, p531.
- Mustre de Leon, J.; Rehr, J.J.; Zabinsky, S.I.; *Phys. Rev. B*, 1991, *44*, 4146.

# N

- Naito, T.; Suzuki, Y.; Namekawa, T.; Yamada, S.; Jimbo, R.; Maeda, K.; Mitsu-yoshi, T.; Tate, T.; Kato, A.; Tominga, S.; *Jpn. Patent*, 03 127630, 1991.
- Nakajima, F.; Takeuchi, M.; Matsuda, S.; Uno, S.; Mori, T.; Watanbe, Y.; Ima-nari, N.; *Japanese Patents*, 1973, 1010563, 1034771, 1115421, 1213543.
- Nakajima, T.; *Japan's ambient air quality standards for NO<sub>2</sub> and its scientific database*, in: "Air Pollution by Nitrogen Oxides" (T. Schneider and L Grant, Editores), Elsevier, Amsterdam, 1982, p951.
- Nakamoto, K.; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" Part B 5<sup>o</sup> ed. John Wiley & Sons, 1997, p149
- Nazaki, F.; Yamazaki, K.; Inomata, T.; *Chem. Lett.*, 1977, 521.
- Necker, P.; Survey on measurements to reduce NO<sub>x</sub> in Europe (en Alemán), en: "NO<sub>x</sub> Symposium", (O. Rentz, F. Iszle and M. Wibel, Eds.), Internationale Betriebserfahrungen, Karlsruhe, 1985, paper D.
- Niyama, H.; Murata, K.; Echigoya, E.; *J. Catal.*, 1977, 48, 201.
- Nordling, C.; Sokolawski, E.; Sieghanh, K.; *Ark. Fys.*, 1958, 13, 483.
- Nozaki, F.; Yamazaki, K.; Inomata, T.; *Chem. Lett.*, 1977, 521.

# O

- Obuchi, A; Ogata, A.; Mizuno, K.; Ohi, A.; Nakamura, N.; Ohuchi, H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 247.
- Odenbrand, C.U.I.; Gabrielsson, P.L.T.; Brandin, J.G.M.; Anderson, L.A.H.; *Appl. Catal.*, 1991, 78, 109.
- Okamoto, Y.; Gotoh, H.; Aritani, H.; Tanaka, T.; Yoshida, S.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, 93(21), 3879.
- Okamoto, Y.; Gotoh, H.; *Catal. Today*, 1997, 36, 71.
- Okamoto, Y.; Kubota, T.; Gotoh, H.; Ohto, Y.; Aritani, H.; Tanaka, T.; Yoshida, S.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, 94, 3743.
- Okita T.; Ota, S.; *Nitrogenous Air Pollution: Chemical and Biological Implica-tions*, Editores D. Grosjean, Ann Arbor Sci., Michigan, 1979, p289.



Okuhara, T.; Tanaka, K.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, 1986, 82, 3657.

Otto, K.; Shelef, M.; *J. Catal.*, 1973, 29, 138.

## P

Park, G.A.; *Adv. Chem. Series*, 1967, 61, 121.

Pârvulescu, F.; Grange, P.; Delmon, B.; *J. Phys. Chem., Part B*, 1997, 101, 6933.

Pârvulescu, V.I.; Grange, P.; Delmon, B.; *Catal. Today*, 1998, 46, 233.

Pasel, J.; Speer, V.; Albrecht, C.; Richter, F.; Papp, H.; *Appl. Catal. B*, 2000, 25, 105.

Petunchi, J.O.; Hall, W.K.; *Appl. Catal. B*, 1993, 2, L17.

Petunchi, J.O.; Hall, W.K.; *Appl. Catal. B*, 1994, 3, 239.

Petunchi, J.O.; Sill, G.; Hall, W.K.; *Appl. Catal. B*, 1993, 2, 303.

Pietrogiacomì, D.; Sannino, D.; Magliano, A.; Ciambelli, P.; Tuti, S.; Indovina, V.; *Appl. Catal. B*, 2002, 36, 217.

Pietrogiacomì, D.; Sannino, D.; Tuti, S.; Ciambelli, P.; Indovina, V.; Occhiuzzi, M.; Pepe, F.; *Appl. Catal. B*, 1999, 21, 141.

Pozdnjakov, D.; Filimonov, V.; *Kinet. Katal.*, 1973, 14, 760.

Praliaud, H.; Mikhailenko, S.; Chajar, A.; Primet, M.; *Appl. Catal. B.*, 1998, 16, 359.

Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W.; *“Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos”*, Editorial Alhambra, Madrid, 1993.

## R

Rachmady, W.; Vannice, M.A.; *J. Catal.*, 2002, 208, 170.

Radtke, F.; Koppel, R.A.; Baiker, A.; *Appl. Catal. B*, 1994, 107, L125.

Radtke, F.; Koppel, R.A.; Baiker, A.; *Catal. Today*, 1995, 26, 159.

- Ramis, G.; Busca, G.; Lorenzelli, V.; Forzatti, P.; *Appl. Catal.*, 1990, 64, 243.
- Reed, L.E.; Barrett, C.F.; *Int. J. Air Water Pollut.*, 1965, 9, 357.
- Rehr, J.J.; Mustre de Leon, J.; Zabinsky, S.I.; Albers, R.C.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 5135.
- Reiche, R.; Yubero, F.; Espinós, J.P.; González-Elipe, A.R.; *Surf. Sci.*, 2000, 457, 199.
- Rhoads, R.G.; *United States NO<sub>x</sub> Policy, "Air Pollution by Nitrogen Oxides"* (T. Schneider and L. Grant, Editores), Elsevier, Amsterdam, 1982, p989.
- Rojas, C.; *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla, 2001.
- Roth, J.F.; Doerr, R.C.; *Ind. Eng. Chem.*, 1961, 53, 293.
- Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications"; Academic Press, San Diego, cop. 1999.

## S

- Sadovskaya, E.M.; Suknev, A.P.; Pinaeva, L.G.; Goncharov, V.B.; Mirodatos, C.; Balzhinimaev, B.S.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, 130, 1505.
- Sadykov, V.A.; Bunina, R.V.; Alikina, G.M.; Ivanova, A.S.; Kochubei, D.I.; Novgorodov, B.N.; Paukshtis, E.B.; Fenelonov, V.B.; Zaikovskii, V.I.; Kuznetsova, T.G.; Beloshapkin, S.A.; Kilomiichuk, V.N.; Moroz, E.M.; Matyshak, V.A.; Konin, G.A.; Rozvskii, A.Y.; Ross, J.R.H.; Breen, J.P.; *J. Catal.*, 2001, 200, 117.
- Sadykov, V.A.; Bunina, R.V.; Alikina, G.M.; Ivanova, A.S.; Kuznetsova, T.G.; Beloshapkin, S.A.; Matyshak, V.A.; Konin, G.A.; Rozovskii, A.Ya.; tretyalov, V.F.; Burdeynaya, T.N.; Davydova, M.N.; Ross, J.R.H.; Breen, J.P.; *J. Catal.*, 2001, 200, 131.
- Sanz, J.M.; *Thesis*, University of Stuttgart, 1982.
- Sarkany, J.; Sachtler, W.M.H.; *Zeolites*, 1994, 14, 7.
- Sarkar, P.; Nicholson, P.S.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79(8), 1987.
- Sasaki, M.; Hamada, H.; Kintuichi, Y.; Ito, T.; *Catal. Lett.*, 1992, 15, 297.
- Sato, S.; Hirabayashi, H.; Yahiro, H.; Mizuno, N.; Iwamoto, M.; *Catal. Lett.*, 1992, 12, 193.

- Satsuma, A.; Maeshima, H.; Watanabe, K.; Hattari, T.; *Energy Conv. Managem.*, 2001, 42, 1997.
- Satsuma, A.; Yamada, K.; Mori, T.; Niwa, M.; Hattori, T.; Murakami, Y.; *Catal. Lett.*, 1995, 31, 367.
- Satsuma, A.; Yamada, K.; Sato, K.; Shimizu, K.; Hattori, T.; Murakami, Y.; *Catal. Lett.*, 1997, 45, 267.
- Sayers D.E.; Bunker, B.A.; "X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES" editado por Koningsberger, D. C., 1988, Capítulo 6, 211.
- Schaffner, M.H.; Patthey, F.; Schneider, W.D.; *Surf. Sci.*, 1998, 417, 159.
- Schießer, W.; Vinek, H.; Jentys, A.; *Appl. Catal. B*, 2001, 33, 263.
- Schneider, H.; Tschudin, S.; Schneider, M.; Wokaun, A.; Baiker, A.; *J. Catal.*, 1994, 147, 5.
- Schraml-Marth, M.; Wokaun, A.; Bailer, A.; *J. catal.*, 1992, 138, 306.
- Schwartz, J.M.; Schmidt, L.D.; *J. Catal.*, 1992, 138, 283.
- Scofield, J.H.; *J. Electron Spectrosc.*, 1976, 8, 129.
- Seah, M.P.; Dench, W.A.; *Surf. Int. Anal.*, 1979, 1, 1.
- Seiyama, T.; Arakawa, T.; Matsuda, T.; Takita, Y.; Tamazoe, N.; *J. Catal.*, 1977, 48, 1.
- Shelef, M.; *Abstracts of EFCAT-1 Conference*, Montpellier, 1993, p.878.
- Shelef, M.; *Catal. Lett.*, 1992, 15, 305.
- Shelef, M.; *Chem. Rev.*, 1995, 95, 209.
- Shelef, M.; Graham, G.W.; *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1994, 36, 431.
- Shelef, M.; Montreuil, C.N.; Jen, H.W.; *Catal. Lett.*, 1994, 26, 277.
- Shibata, J.; Shimizu, K.; Satsuma, A.; Hattori, T.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, 37, 197.
- Shibata, S.; Sasase, T.; Ohta, M.; *J. Mol. Struct.*, 1983, 96, 347.
- Shikada, T.; Fujimoto, K.; Kunugi, T.; Tominaga, H.; *J. Chem. Tech. Biotechnol. A*, 1983, 33, 446.
- Shimokawabe, M.; Asakawa, H.; Takezawa, N.; *Appl. Catal.*, 1990, 59, 45.

- Shimokawabe, M.; Hatakeyama, N.; Shimada, K.; Tadokoro, K.; Takezawa N.; *Appl. Catal. A*, 1992, 87, 205.
- Shimokawabe, M.; Ono, H.; Sasaki, S.; Takezawa, N.; *Appl. Surf. Sci.*, 1997, 121/122, 400.
- Shirley, D.A.; *Phys. Rev., B*, 1972, 5, 4709.
- Siera, P.; Cobden, K.; Tanaka, B.; Nieuwenhuys, E.; *Catal. Lett.*, 1991, 10, 335.
- Sigal, I.Ya.; *Thermal Eng.*, 1983, 30, 499.
- Sikada, R.R.; Rinker, R.G.; Wang, Y.L.; Corcovan W.H.; *AIChE J.*, 1961, 7, 658.
- Singoredjo, L.; Slagt, M.; van Wees, J.; Kaptejn, F.; Moulijn, J.A.; *Catal. Today*, 1990, 7, 157.
- Skoog, D.A.; Leary, J.J.; “*Análisis Instrumental*” McGraw-Hill 4<sup>a</sup> ed., 1994.
- Sotiropoulou, D.; Ladas, S.; *Surf. Sci.*, 2000, 452, 58.
- Stern, A.C.; Wohlers, H.C.; Boubel, R.W.; Lowry, W.P.; “*Fundamental of Air Pollution*”, Academic Press, New York. 1973.
- Stern, E.A.; Bunker, B.A.; Heald, S.M.; *Phys. Rev. B*, 1980, 21, 5521.
- Stern, E.A.; Newville, M.; Ravel, B.; Yacoby, T.; Haskel, D.; *Physica B*, 1995, 209 (1-4), 117.
- Stern, E.A.; Sayers, D.E.; Lytle, F.W.; *Phys. Rev. B*, 1975, 11, 4836.
- Sun, T.; Fokema, M.D.; Ying, J.Y.; *Catal. Today*, 1997, 33, 251.
- Suzuki, N.; Nishimura, K.; Tokunaga, O.; *J. Nucl. Sci. Technol.*, 1980, 17, 822.
- Szakacs, S.; Altena, G.J.; Fransen, T.; Van Ommen, J.G.; Ross, J.R.H.; *Catal. Today*, 1993, 16, 237.
- Szanyi, J.; Paffett, M.T.; *J. Catal.*, 1996, 164, 232.

## T

- Tabata, M.; Hamada, H.; Suganuma, F.; Yoshinari, T.; Tsuchida, H.; Kintaichi, Y.; Sasaki, M.; Yto, T.; *Catal. Lett.*, 1994, 25, 55.
- Tabata, T.; Kokitsu, M.; Okada, O.; *Catal. Today*, 1994, 22, 147.

- Takagi, M.; Hawaii, T.; Soma, M.; Onishi, T.; Tamaru, K.; *J. Phys. Chem.*, 1976, **2**, 430.
- Takezawa, N.; Shimokawabe, M.; Hiramatsu, H.; Sugiura, H.; Asakawa, H.; Kobayashi, H.; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1987, **33**, 191.
- Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H.; “*New Solid Acids and Bases, Their catalytic Properties*”, Kodansha-Elsevier, Tokio, 1989, p.38.
- Tanaka, T.; Okuhara, T.; Misono, M.; *Appl. Catal. B*, 1994, **4**, L1.
- Tanura, S., Powell, C.J., Penn, D.R.; *Surf. Interface Anal.*, 1991, **17**, 911.
- Teo, B.K.; Joy, D.C.; “*EXAFS Spectroscopy Techniques and Applications*”. Plenum Press. New York. 1981.
- Teo, B.K.; Lee, E.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 2815.
- Thomas, J.M.; Thomas, W.J.; “*Principles and practice of heterogeneous catalysis*” Weinheim, VCH, 1997.
- Thomas, T.D.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1980, **20**, 117.
- Topsoe, N.Y.; Slabíak, T.; Clausen, B.S.; Srnak, T.Z.; Dumesic, J.A.; *J. Catal.*, 1992, **134**, 742.
- Traa, Y.; Burger, B.; Weitkamp, J.; *Microp. Mesop. Mater.*, 1999, **30**, 3.
- Tsyntsarski, B.; Avreyska, V.; Kolev, H.; Marinova, Ts.; Klissurski, D.; Hadjiivanov, K.; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2002, **3752**, 1.

# U

- Ukisu, Y.; Sato, S.; Abe, A.; Yoshida, K.; *Appl. Catal. B*, 1993, **2**, 147.
- Ukisu, Y.; Sato, S.; Muramatsu, G.; Yoshida, T.; *Catal. Lett.*, 1991, **11**, 177.
- Ukisu, Y.; Sato, S.; Muramatsu, G.; Yoshida, T.; *Catal. Lett.*, 1992, **16**, 11.
- Unión Europea y el medio ambiente, Editor: Oficina de Publicaciones Oficiales de las Comunidades Europeas, Luxemburgo, 2000.

# V

Valyon, J.; Hall, W.K.; *J. Catal.*, 1993, 143, 520; *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 7054.

Vijayakrishnan, V.; Rao, N.C.R.; *Surf. Sci. Lett.*, 1991, 255, L516.

Vollhardt, K.P.C.; Schore, N.E.; “*Química Orgánica*”, Ediciones Omega, 2ª edición, 1996.

# W

Wagner, C.D.; Davis, L.E.; Zeller, M.W.; Taylor, J.A.; Raymond, R.H.; Gale, L.E.; *Surf. Interface Anal.*, 1979, 1, 26.

Wagner, C.D.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1975, 60, 291.

Walter, A.P.; *Catal. Today*, 1995, 26, 107.

Wang, Z.M.; Suzuki, T.; Uekawa, N.; Asakura, K.; Kaneko, K.; *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 10917.

Watt, I.M.; “*The principles and practice of electron microscopy*”, Cambridge University Press, 1985.

Wellburn A.R., *The effects of NO<sub>x</sub> on vegetation*, in: “*Air Quality Guidelines, Consultation on Ecological Effects of Air Pollutants*”, Neukirchen, Austria, June, 1985.

Wells, A.F.; “*Structural Inorganic Chemistry*”, Clarendon Press, Oxford, 1984.

Werckmann, J.; Mosser, A.; Deville, J.P.; *Analysis*, 1981, 9, 213.

Wichterlova, B.; Sobalik, Z.; Skokanek, M.; *Appl. Catal.*, A, 1993, 103, 269.

Windholz, M.; Budavary, S.; Stroumstos, L.Y.; Ferti, M.N.; “*The Merck Index*”, 9ª Edition, Merck & CO, INC., 1976.

Winter, E.R.S.; *J. Catal.*, 1971, 22, 158.

Wise, H.; French, M.F.; *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 22.

Witzel, F.; Sill, G.A.; Hall, W.K.; *J. Catal.*, 1994, 149, 229.

Wu, Y.; Garfunkel, E.; Madey, T.E.; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1996, 14, 1662.



## X

Xiong, Y.P.; Yamaji, K.; Sakai, N.; Negishi, H.; Horita, T.; Yokokawa, H.; *J. Electrochem. Soc.*, 2001, *148*(12), 489.

## Y

Yamaguchi, T; *Catal. Today*, 1994, *20*, 199.

Yang, J.; Mestl, G.; Herein, D.; Schlögl, R.; Find, J.; *Carbon*, 2000, *38*, 715.

Yao, H.C.; Shelef, M.; *J. Catal.*, 1973, *31*, 377.

Yogo, K.; Ihara, M.; Terasaki, I; Kikuchi, E.; *Appl. Catal. B*, 1993, *2*, L1.

Yogo, K.; Tanaka, S.; Ihara, M.; Hishiki, T.; Kikuchi, E.; *Chem. Lett.*, 1992, 1025.

Yogo, K.; Umeno, M.; Watanabe, H.; Kikuchi, E.; *Catal. Lett.*, 1993, *19*, 131.

Yokohama, C.; Misono, M.; *Catal. Today*, 1994, *22*, 59.

Yokohama, C.; Misono, M.; *J. Catal.*, 1994, *150*, 9.

Yu, J.S.; Kevan, L.; *J. Phys. Chem.*, 1991, *95*, 6648.

## Z

Zabinsky, S.I.; Rehr, J.J.; Ankudinov, A.; Albers, R.C.; Eller, M.J.; *Phys. Rev. B*, 1995, *52*, 2995.

Zecchina, A.; Otero, C.; Turnes, G.; Teobaldo, F.; Lamberti, C.; Spoto, G.; Bordiga, S.; *J. Phys. Chem.*, 1999, *1*, 1649.

Zeldovich, J., *Compt. Rend. Acad. Sci. USSR*, 1946, *51*, 217.

Zhang, X.; Walters, A.B.; Vannice, M.A.; *J. Catal.*, 1994, *146*, 568.

Zhao, Z.; Yang, X.; Wu, Y.; *Appl. Catal., B*, 1996, *8*, 281.

Zhou, R.X.; Jiang, X.Y.; Mao, J.X.; Zheng, X.M.; *Appl. Catal. A*, 1997, *162*, 213.





LECTURA y DEFENSA

4 de Marzo de 2005

12:00 h

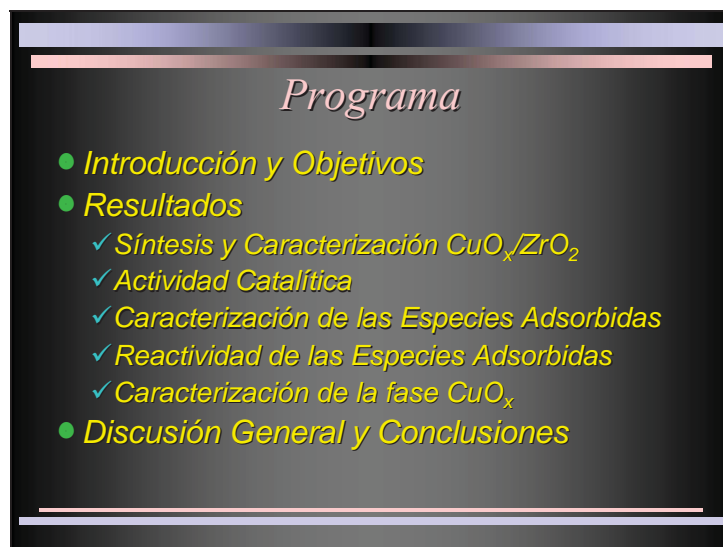


Diapositiva 1



Con el permiso del tribunal daré comienzo a la defensa de la tesis “estudio del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en procesos de eliminación catalítica de óxidos de nitrógeno”.

Diapositiva 2



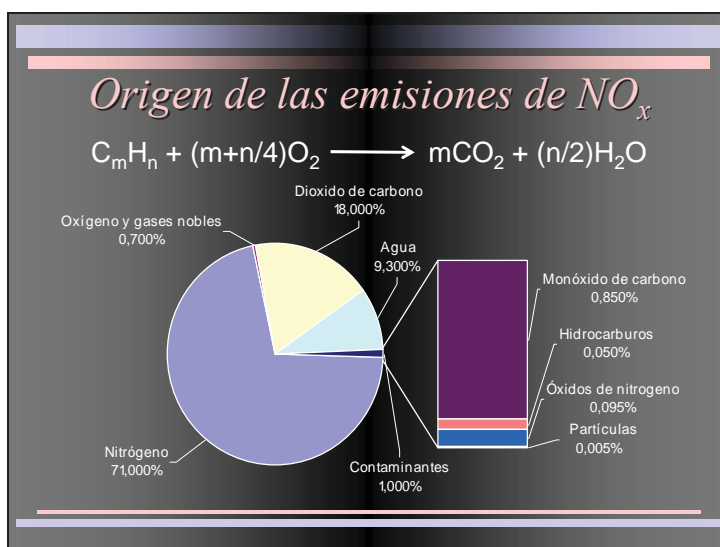
La exposición se dividirá en los siguientes apartados, en primer lugar una breve introducción y los objetivos perseguidos, a continuación los resultados obtenidos, donde se recoge la síntesis y caracterización de los sistemas catalíticos. La actividad catalítica, la caracterización de las especies adsorbidas en el catalizador en condiciones similares a las de reacción, así como la reactividad de las mismas y la caracterización de la fase soportada. Para terminar con una discusión general y las conclusiones.

Diapositiva 3



La atmósfera terrestre, que podemos observar en esta fotografía de satélite como una delgada capa azulada, nunca ha estado libre de cambios, a lo largo de su historia de aproximadamente 4500 millones de años, ha cambiado su composición y temperatura. Sin embargo la velocidad de cambio introducida por la humanidad a partir de la revolución industrial es extremadamente alta y sin precedentes.

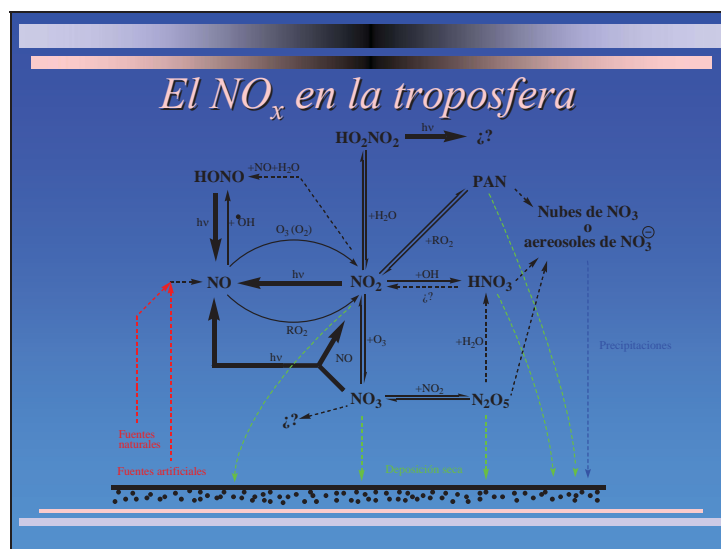
Diapositiva 4



Este cambio acelerado en la composición atmosférica se debe principalmente a que las sociedades avanzadas se basan en el consumo energético que se consigue mayoritariamente a través de la combustión de hidrocarburos fósiles. Los productos principales de este proceso son el  $CO_2$  y el agua. Sin embargo un análisis detallado de los productos revela que existen otros componentes minoritarios. Así en los gases emitidos por un motor de explosión pueden encontrarse hasta un 1% constituido por monóxido de carbono, hidrocarburos, óxidos de nitrógeno e incluso partículas sólidas



## Diapositiva 5



La motivación fundamental para estudiar las emisiones de estos óxidos, se basa a su fotoquímica en la baja atmósfera, Aunque todavía existen lagunas en nuestro conocimiento, se ha podido comprobar que el NO puede reaccionar con ozono por lo que su llegada a la estratosfera podría deteriorar la capa de ozono, además puede formar ácido nítrico que contribuye a la destrucción de los ecosistemas precipitando en forma de lluvia ácida. El NO además de ser un contaminante en si mismo puede formar contaminantes secundarios como los peroxiacetilnitratos (PAN). Además de todo esto, está demostrado que afecta directamente a la salud animal y humana provocando problemas en el sistema respiratorio.

## Diapositiva 6

*Estrategias mediante procedimientos catalíticos para la eliminación de NO<sub>x</sub>*

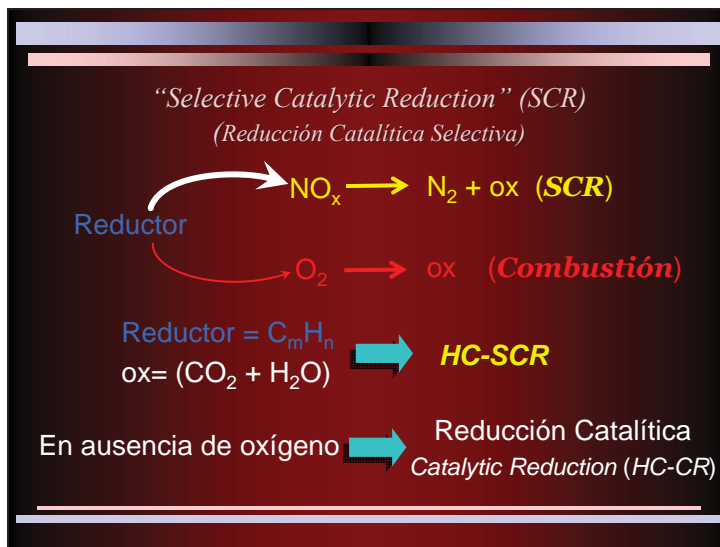
- **Descomposición (Catalytic Decomposition CD)**
  - $\text{NO} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
- **Reducción**
  - $\text{NO} + \text{red} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{ox}$

reductores  $\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3, \text{ Urea} \\ \text{CO}, \text{ H}_2 \\ \text{Hidrocarburos} \end{array} \right\}$

Debido a ello, los países mas avanzados articulan la lucha contra las emisiones de óxidos de nitrógeno a través de una legislación adecuada. Para conseguir cumplir dicha legislación existe actualmente una serie de tecnologías de control de NO<sub>x</sub> disponibles. De entre todas las posibles las que más éxito e implementación han tenido

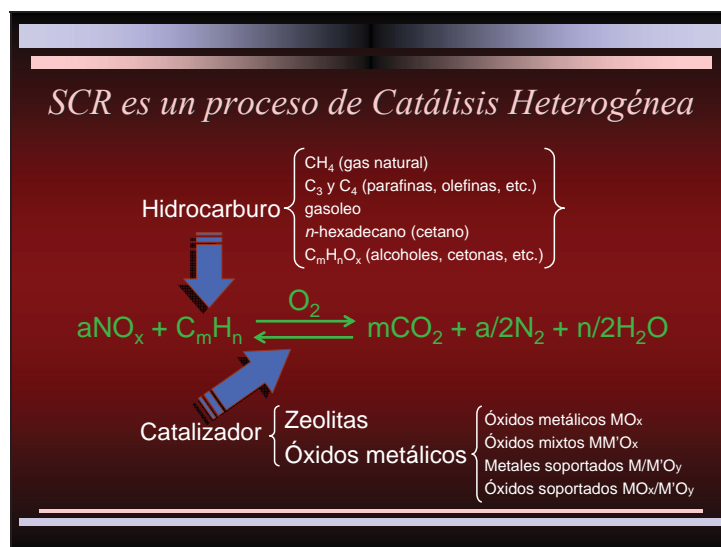
han sido las técnicas que utilizan la catálisis heterogénea. Las dos estrategias fundamentales se basan de un lado en la descomposición, que consiste en la transformación de los óxidos en nitrógeno y oxígeno. Esta es la posibilidad más atractiva, pero a pesar del esfuerzo invertido en ella, aún no se han obtenido unos resultados que lo hagan factible como proceso práctico en instalaciones industriales. De otro lado está la reducción, que aprovecha el carácter oxidante de estos óxidos para reaccionar con un reductor originando nitrógeno y la forma oxidada del reductor. Reductores se han empleado muchos. Los más importantes y que actualmente constituyen las principales aplicaciones para el control de las emisiones de  $\text{NO}_x$  son los que poseen nitrógeno en su composición, fundamentalmente el amoníaco. No obstante debido a su toxicidad y precio se está intentando substituir fundamentalmente por hidrocarburos y en concreto por gas natural.

Diapositiva 7



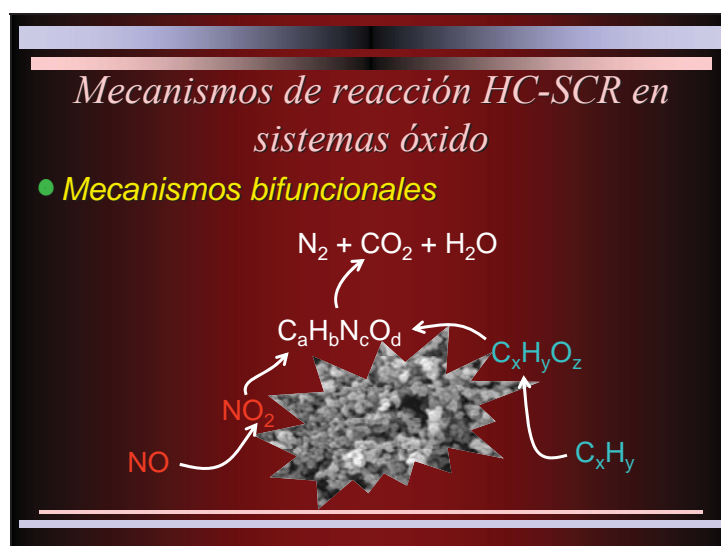
Estos procesos reductivos han de tener lugar en presencia de oxígeno, debido a que este elemento se encuentra siempre presente en los gases emitidos. En esta compleja situación el reductor puede oxidarse tanto con el óxido de nitrógeno como con el oxígeno, tratándose en este caso de un proceso de combustión. El papel del catalizador en estos procesos es precisamente el favorecer selectivamente la reacción del reductor con  $\text{NO}_x$ , por lo que el proceso recibe el apelativo de Reducción Catalítica Selectiva (SCR). En el caso de utilizar un hidrocarburo como reductor, el proceso recibe el apelativo de HC-SCR. En ausencia de oxígeno el proceso se denomina Reducción Catalítica (HC-CR).

## Diapositiva 8



La técnica SCR es un proceso de catálisis heterogénea, en la que se ha empleado multitud de hidrocarburos como reductor: metano, olefinas, gasóleo, cetano, etc. Y catalizadores, entre los que podemos destacar dos grandes grupos, zeolitas y óxidos metálicos. Las zeolitas fueron los primeros sistemas que se descubrieron activos en este proceso pero tiene el grave inconveniente de desactivarse irreversiblemente con el vapor de agua siempre presente. Una alternativa que está actualmente investigándose intensamente son los óxidos metálicos de los que se conocen multitud de formulaciones, como los aquí presentados.

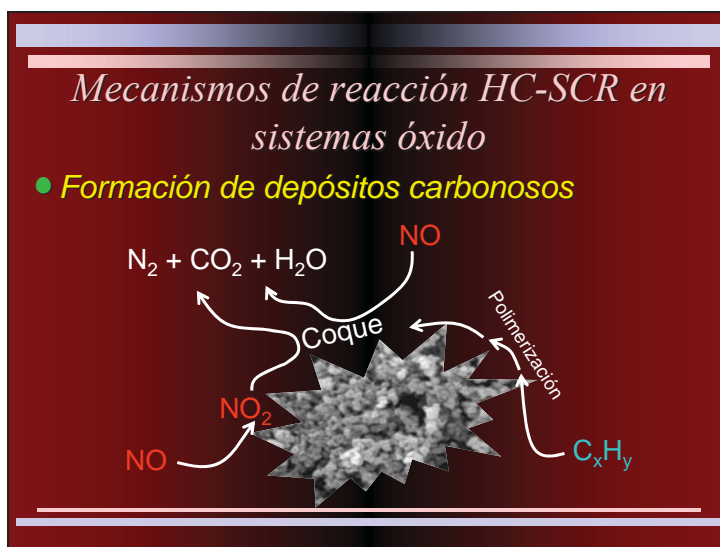
## Diapositiva 9



Se han propuesto tres grupos de mecanismos globales para estos procesos. El primero de ellos son los denominados mecanismos bifuncionales, en ellos existen dos tipos de centros activos en el catalizador unos activan el hidrocarburo oxidándolo parcialmente y los otros el NO transformándolo en  $\text{NO}_2$ . Estas especies adsorbidas reaccio-

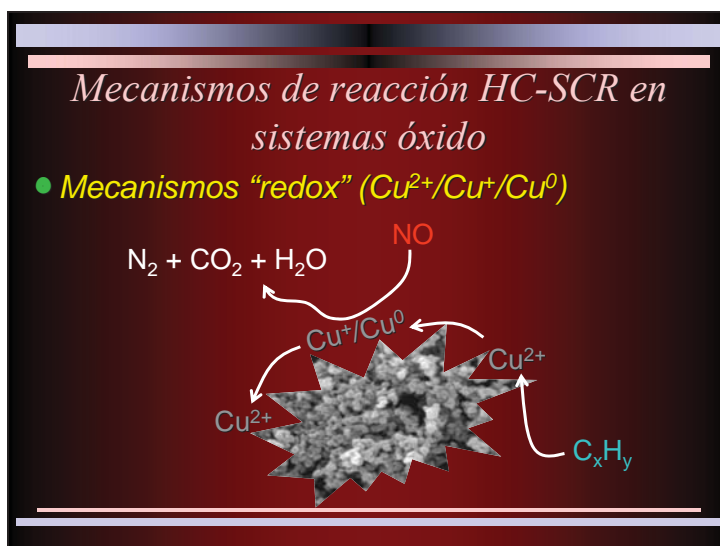
nan originando un intermedio de composición compleja que evoluciona hacia los productos del proceso.

Diapositiva 10



Otro grupo, muy parecido al anterior, postula que el hidrocarburo forma depósitos carbonosos en la superficie catalítica, posteriormente la reacción de los mismos con  $\text{NO}_2$  adsorbido origina los productos de reacción. Una vía alternativa consiste en la reacción del  $\text{NO}$  en fase gas con dichos depósitos.

Diapositiva 11



El tercer tipo de mecanismo, denominado “redox”, implica que el hidrocarburo produzca la reducción de los centros activos del catalizador, la posterior interacción del  $\text{NO}$  con estos centros provoca su reducción al tiempo que dichos centros activos re-vierten a su estado oxidado original completándose un ciclo catalítico de naturaleza *redox*.

## Diapositiva 12

*Factores que influyen en el mecanismo*

- **Catalizador empleado**
  - Funciones del catalizador (ácidas, *redox*)
- **Hidrocarburo**
  - Facilidad de craqueo, reactividad
  - Formación de depósitos carbonosos
- **Condiciones experimentales**
  - Concentración de oxígeno

Entre los factores que influyen en que el proceso tenga lugar mayoritariamente mediante uno u otro de los mecanismos anteriormente mencionados, podemos destacar los siguientes: El tipo de catalizador, que poseerá en su superficie funciones ácidas, *redox*, etc. El tipo de hidrocarburo, por su facilidad de craqueo, reactividad, capacidad para la formación de depósitos carbonosos, y finalmente las condiciones experimentales, principalmente la concentración de oxígeno, pero también la presencia de gran cantidad de vapor de agua, y de otros gases como  $\text{SO}_2$ .

## Diapositiva 13

*Influencia del oxígeno en los procesos SCR*

- Activación del NO por oxidación a  $\text{NO}_2$
- Adsorción reactiva de NO generando especies  $\text{N}_x\text{O}_y^{\text{ads}}$
- Activación del hidrocarburo por oxidación parcial
- Proporción de centros *redox* adecuada
- Control de la naturaleza y cantidad de depósitos orgánicos

El oxígeno tiene un papel relevante en estos procesos y en contra de lo que a primera vista pudiera parecer, incrementa el grado de reducción de los óxidos de nitrógeno en el proceso SCR, por ello su papel va más allá de su participación en la combustión directa del hidrocarburo. En la diapositiva se resumen en cinco puntos las propuestas principales sobre el posible papel del oxígeno.

Diapositiva 14

*El sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  como catalizador HC-SCR*

**Formulaciones**

- Óxido mixto  $\text{Cu-Zr-O}_x$
- Óxido soportado  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$
- Promotores  $\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_4^{2-} \\ \text{Ag} \end{array} \right.$

En el presente trabajo se ha estudiado el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  como catalizador SCR. En la bibliografía existente ya se ha empleado el mismo con distintas formulaciones como las aquí indicadas. De un lado óxidos mixtos con diferente concentración de cobre y por otro óxidos soportados. Asimismo se han utilizado distintos aditivos con función de promotor como son los iones sulfato y plata. Su principal interés radica en que se ha mostrado activo en el proceso  $\text{CH}_4$ -SCR.

Diapositiva 15

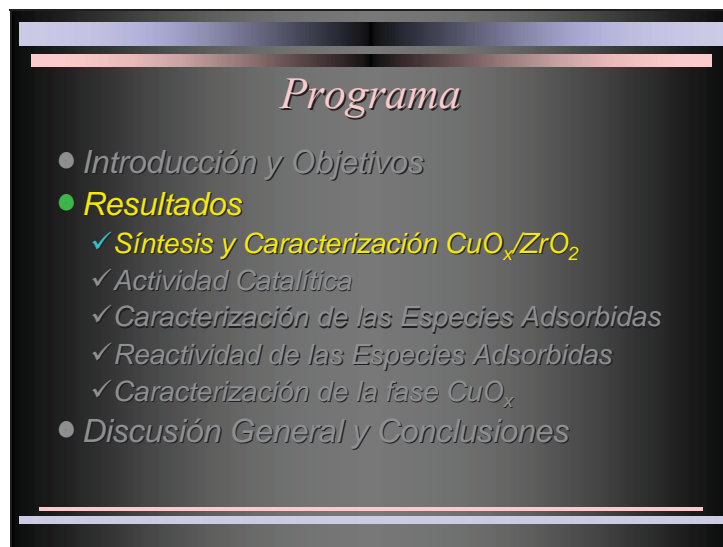
*Objetivos generales*

- ♦ *Estudio general de la actividad del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en los procesos CD, HC-CR, y HC-SCR, con especial interés en el proceso  $\text{CH}_4$ -SCR*
- ♦ *Caracterización fisicoquímica del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$*
- ♦ *Preparación de láminas de acero recubiertas de  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$*

Los objetivos generales que se han perseguido con esta investigación se han recogido en los siguientes puntos. En primer lugar un estudio general de la actividad del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en los distintos procesos de eliminación de  $\text{NO}_x$  de mayor interés. También la caracterización fisicoquímica de éstos catalizadores, y por último la preparación de láminas de acero recubiertas con el sistema catalítico, con fines industriales.

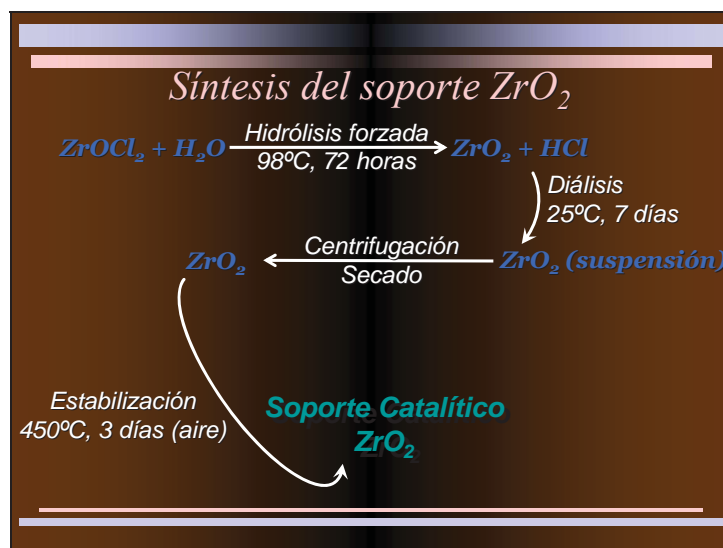


## Diapositiva 16



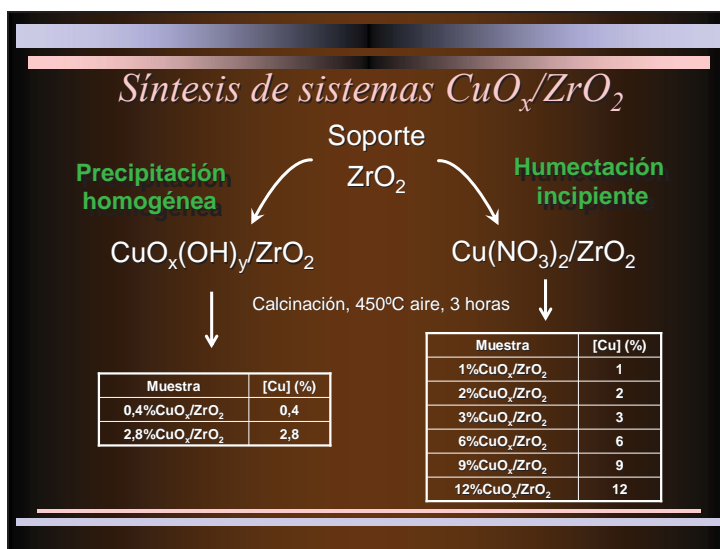
La exposición se dividirá en los siguientes apartados, en primer lugar una breve introducción y los objetivos perseguidos, a continuación los resultados obtenidos, donde se recoge la síntesis y caracterización de los sistemas catalíticos. La actividad catalítica, la caracterización de las especies adsorbidas en el catalizador en condiciones similares a las de reacción, así como la reactividad de las mismas y la caracterización de la fase soportada. Para terminar con una discusión general y las conclusiones

## Diapositiva 17



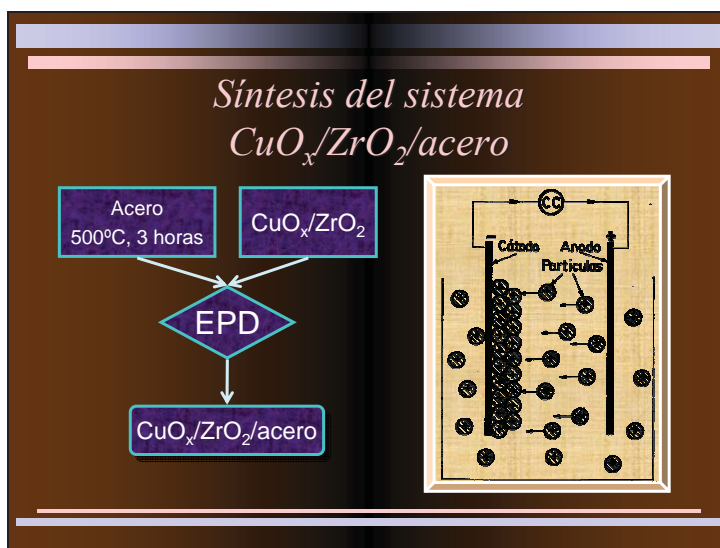
La síntesis del soporte del catalizador se ha realizado mediante hidrólisis forzada de una disolución de cloruro de circonilo. La suspensión de óxido obtenida se ha dializado para eliminar los cloruros y se ha recogido mediante centrifugación. El óxido se ha estabilizado fisicoquímicamente mediante calcinación a 450°C durante 3 días.

## Diapositiva 18



Sobre este óxido se ha depositado la fase soportada se cobre a partir del nitrato cúprico mediante dos procedimientos diferentes, la precipitación homogénea y la humectación incipiente. En el primero de ellos se obtiene un oxo-hidróxido y en el segundo el nitrato soportado. La calcinación de ambos a 450°C proporciona los sistemas catalíticos estudiados, con un amplio porcentaje de cobre.

## Diapositiva 19



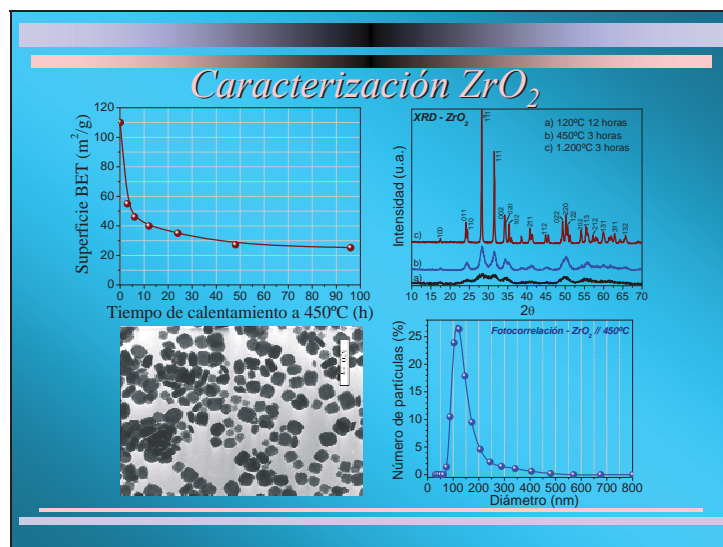
También se ha depositado el catalizador en láminas de acero mediante el proceso de deposición electroforética, que consiste en crear una suspensión del catalizador en isopropanol donde las partículas adquieren una carga positiva. La aplicación de un potencial eléctrico provoca la migración de las partículas hacia el cátodo, constituido precisamente por el acero que va a ser recubierto.

## Diapositiva 20



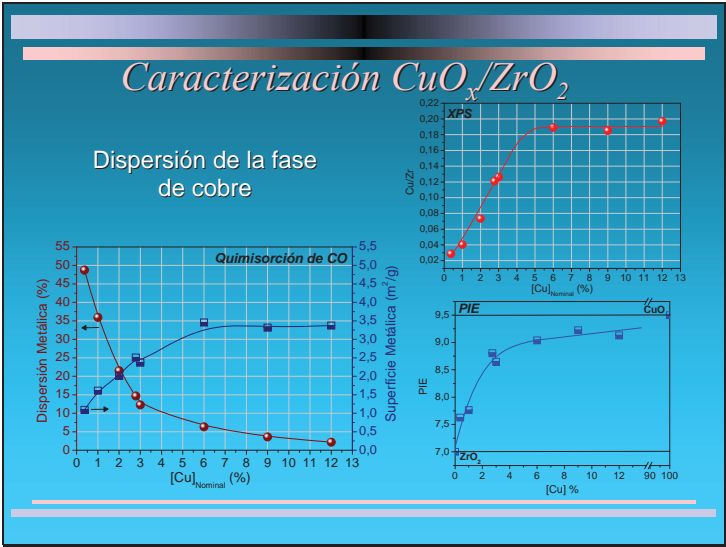
Se han preparado dos tipos de chapas, unas para uso en un reactor de laboratorio y otro para un reactor prototipo de carácter semindustrial. A la derecha se observa una microfotografía SEM donde aparece el acero a la izquierda y la capa del catalizador a la derecha, en este caso de un espesor aproximado de 2 micrómetros.

## Diapositiva 21



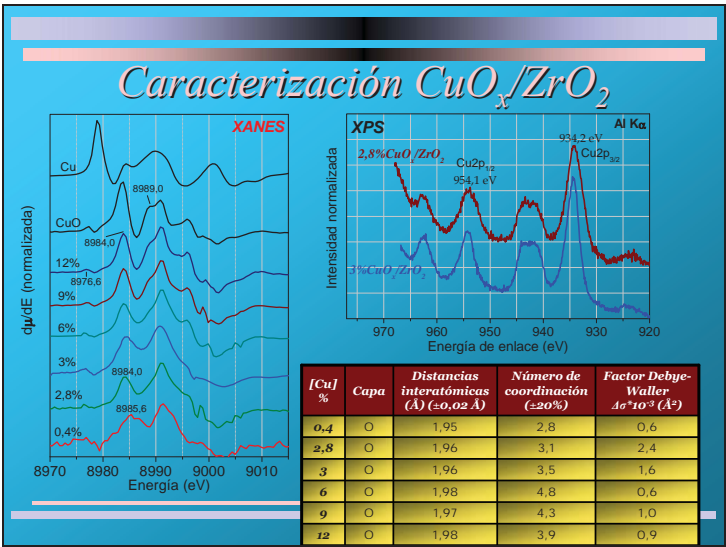
El soporte catalítico se ha caracterizado utilizando diversas técnicas, por un lado se ha estudiado la evolución de la superficie específica en función del tiempo de tratamiento a  $450^\circ\text{C}$ , observándose que se consigue la estabilización de la misma tras más de 70 horas y con un valor de  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ . Este óxido se obtiene en estado monoclínico con un bajo grado de cristalización que aumenta con la temperatura de calcinación, como puede observarse en los difractogramas de rayos X. Morfológicamente está constituido por partículas aproximadamente esféricas con una distribución de tamaños relativamente estrecha y con un tamaño medio en torno a 120 nm

Diapositiva 22



La dispersión de la fase soportada de  $\text{CuO}_x$  sobre  $\text{ZrO}_2$  se ha estudiado mediante distintas técnicas experimentales (quimisorción de CO, XPS y PIE), en los tres casos se han obtenido resultados similares observándose que la superficie de  $\text{CuO}_x$  aumenta progresivamente al incrementarse el contenido en cobre hasta valores en torno al 4 ó 5%, permaneciendo relativamente constante para porcentajes mayores. Esto indica que el cobre se encuentra muy disperso con porcentajes inferiores al 4%, mientras que por encima comienza a crecer partículas de  $\text{CuO}_x$  que en última instancia podrían formar microagregados cristalinos de este material.

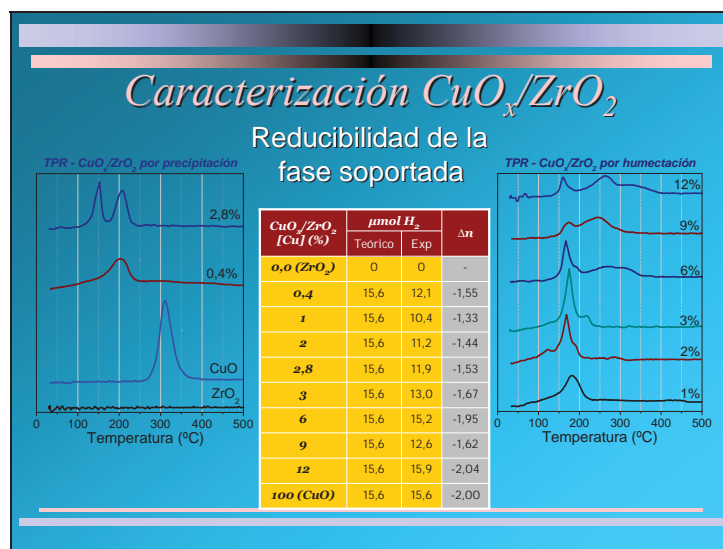
Diapositiva 23



Otro aspecto estudiado de la fase soportada ha sido el estado de oxidación del cobre. Para ello se han empleado las técnicas XANES y XPS. Los espectros XPS indican cla-

ramente que el cobre se encuentra mayoritariamente en su más alto estado de oxidación +2. Sin embargo la técnica XANES ha permitido ahondar aún más en este aspecto observándose que aunque predominan las especies  $\text{Cu}^{2+}$ , sólo con altos contenidos de cobre se obtienen espectros similares a los que proporciona el  $\text{CuO}$ , lo que indica que a bajos contenidos de cobre las especies de cobre divalentes deben encontrarse en un estado de agregación fisicoquímicamente diferente del  $\text{CuO}$  (altamente dispersas), o bien que debe haber mezclas de distintos estados de oxidación del  $\text{Cu}$ . El análisis EXAFS presentado en la tabla, parece corroborar la existencia de especies muy dispersas con bajo contenido en cobre, como indican los números de coordinación obtenidos, y que el cobre se encuentra mayoritariamente como  $\text{Cu}^{2+}$ .

Diapositiva 24



El último aspecto estudiado durante la caracterización fisicoquímica del catalizador, ha sido la reducibilidad de la fase de  $\text{CuO}$  soportada mediante TPR. Los resultados mostrados indican que dicha fase es más oxidante (se reduce mejor) que el  $\text{CuO}$  másico, como puede observarse por las menores temperaturas de reducción obtenidas. El incremento de la cantidad de cobre da lugar a la aparición de perfiles de reducción a temperaturas cada vez más cercanas a las del  $\text{CuO}$  másico, indicando la aparición de microagregados de dicho óxido, como ya revelaban los datos referentes a la dispersión de este material. Asimismo la variación del número de oxidación parece indicar que a bajos contenidos de cobre no puede descartarse la existencia de especies  $\text{Cu}^+$  o  $\text{Cu}^0$ , o bien que incluso a temperatura ambiente y antes de iniciar el registro se produce cierta reducción del  $\text{Cu}^{2+}$ , que es tiene incrementado su poder oxidante con bajos contenidos, o lo que es igual, cuando está interaccionando con la superficie de  $\text{ZrO}_2$ .

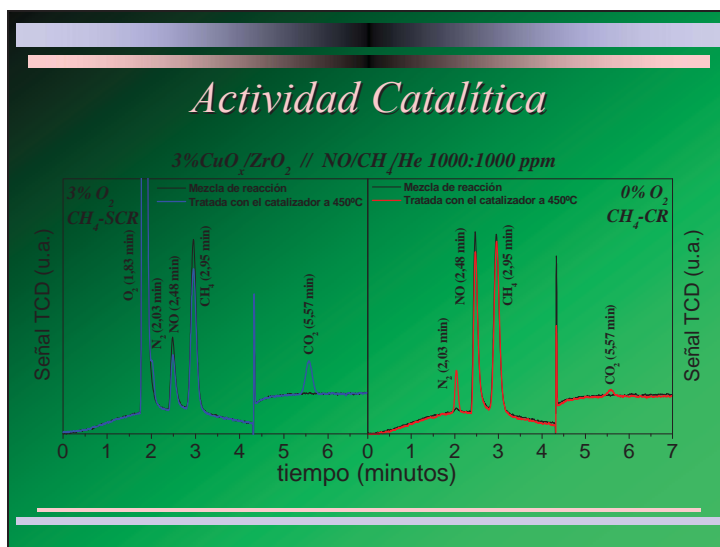
Diapositiva 25

### Programa

- Introducción y Objetivos
- **Resultados**
  - ✓ Síntesis y Caracterización  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$
  - ✓ **Actividad Catalítica**
  - ✓ Caracterización de las Especies Adsorbidas
  - ✓ Reactividad de las Especies Adsorbidas
  - ✓ Caracterización de la fase  $\text{CuO}_x$
- Discusión General y Conclusiones

Una vez caracterizado el catalizador, se ha estudiado la respuesta y prestaciones catalíticas en distintos procesos de eliminación de óxidos de nitrógeno.

Diapositiva 26

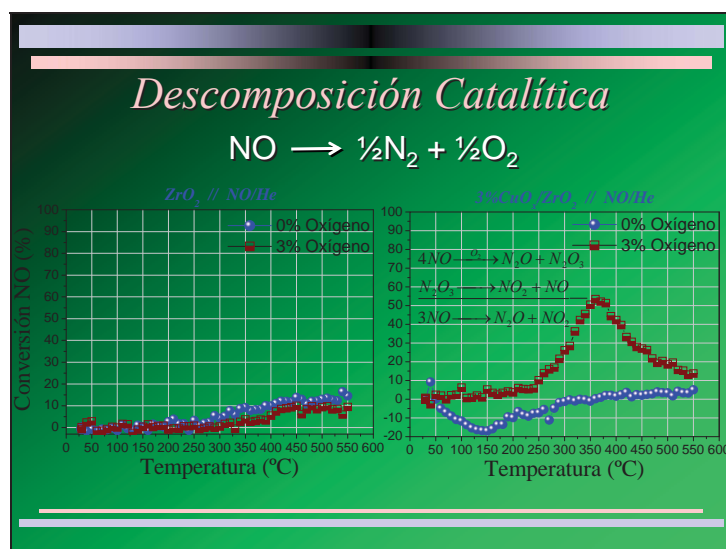


El análisis de la actividad catalítica se ha realizado con la ayuda de la cromatografía de gases. Aquí se presentan los cromatogramas correspondientes a los procesos catalíticos de reducción SCR (en presencia de oxígeno), y CR (en ausencia de oxígeno), empleando metano como agente reductor. Se ha analizado la mezcla de reacción  $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{He}$ , donde pueden observarse los picos cromatográficos correspondientes al  $\text{NO}$  y metano (y oxígeno en el caso SCR). El contacto de esta mezcla con el catalizador  $3\%\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  a  $450^\circ\text{C}$ , produce la disminución clara de  $\text{NO}$  y metano, y la aparición de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ , productos principales del proceso de reducción catalítica, incluso en



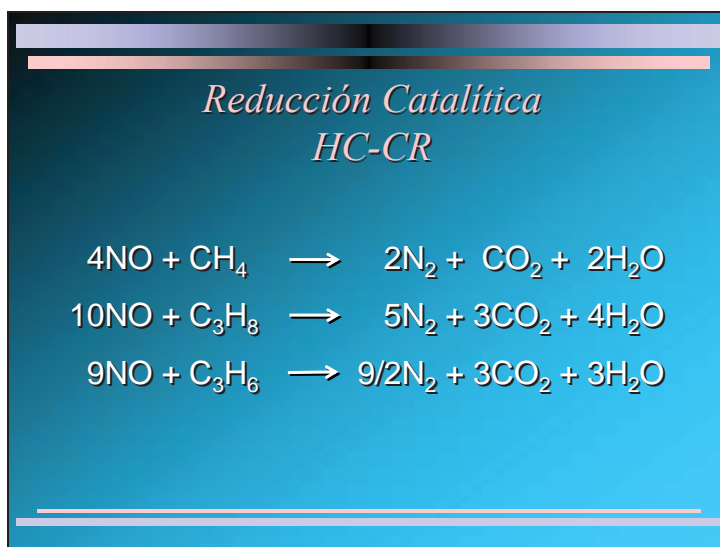
presencia de oxígeno. En este último caso puede observarse el pico cromatográfico del nitrógeno como un hombro en el del oxígeno (de gran intensidad debido a que se encuentra en una concentración del 3%). Debido a ello para la cuantificación de la conversión se ha seguido la disminución del pico cromatográfico de NO y no la aparición del pico de N<sub>2</sub>. Igualmente la cuantificación del hidrocarburo consumido se ha realizado en función de la disminución del pico cromatográfico correspondiente. Asimismo en las pruebas catalíticas se ha utilizado preferentemente el catalizador con un contenido del 3% en cobre por estar en torno a la monocapa de dicho metal y ser el que presenta la mejor relación de superficie de Cu frente a porcentaje de cobre.

Diapositiva 27



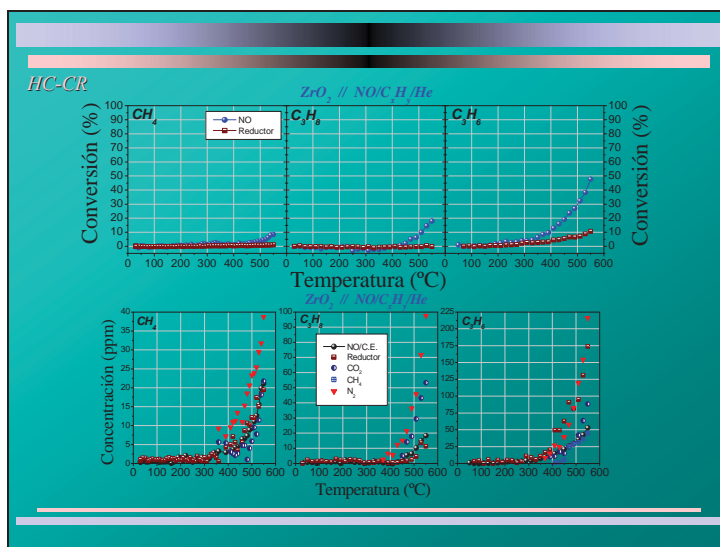
En primer lugar se presentan los resultados correspondientes al proceso de descomposición catalítica (en ausencia de reductor), utilizando únicamente una mezcla NO/He, tanto en el soporte como con el catalizador 3%CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Como puede observarse el soporte es prácticamente inerte en este proceso, no así el catalizador con cobre que muestra una conversión de NO del 50% a 350°C cuando se añade un 3% de oxígeno a la mezcla de reacción. La total ausencia en los cromatogramas analizados de picos correspondientes a los productos esperados de este proceso (N<sub>2</sub>), y las referencias bibliográficas que muestran que el oxígeno suele inhibir este tipo de procesos (estudiado en zeolitas), indica que no se trata de un proceso de descomposición catalítica, sino de un proceso de dismutación bastante complejo en la superficie del catalizador del NO, con intermedios de reacción adsorbidos del tipo N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, ya observado en otros sistemas catalíticos, fundamentalmente en zeolitas. Aunque en los cromatogramas no se han observado picos correspondientes a NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O, si han sido detectados mediante espectrometría de masas, en estas condiciones experimentales. Por tanto como conclusión, queda claro que este sistema catalítico no es activo en los procesos de descomposición catalítica de NO.

## Diapositiva 28



Los siguientes procesos estudiados han sido la reducción catalítica en presencia de distintos hidrocarburos, metano, propano y propeno. Las reacciones que tienen lugar se presentan en esta diapositiva. Puede observarse que dependiendo del hidrocarburo utilizado, la relación estequiométrica es diferente.

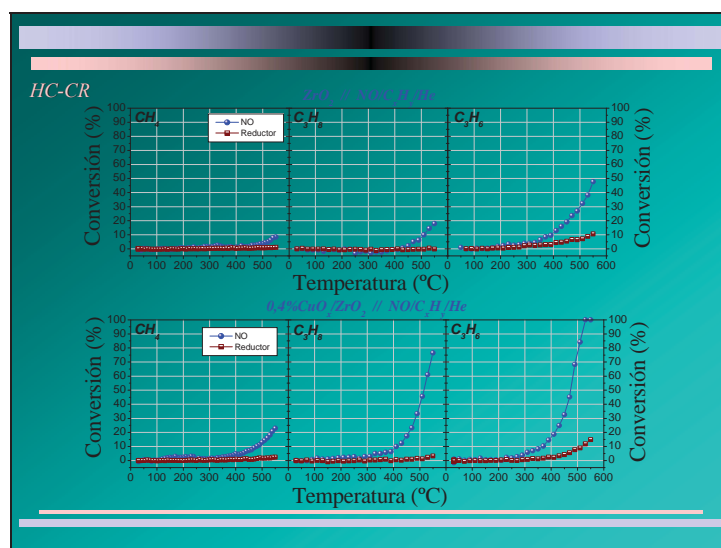
## Diapositiva 29



Los resultados obtenidos sobre el soporte de ZrO<sub>2</sub> en el proceso HC-CR se muestran en la siguiente diapositiva, donde como puede observarse, en general la actividad en la reducción del NO aumenta con la temperatura y con la reactividad del hidrocarburo, alcanzándose un 50% de conversión a 550°C con el empleo de propeno. En general el hidrocarburo experimenta una escasa conversión, siendo mayor de nuevo en el caso del más reactivo (propeno). Las gráficas de abajo muestran la concentración de reactivos y productos en ppm, estando la línea correspondiente al NO dividida por el coeficiente estequiométrico mostrado en la diapositiva anterior. Como puede observarse se obtiene una conversión prácticamente estequiométrica del NO a N<sub>2</sub>, y de

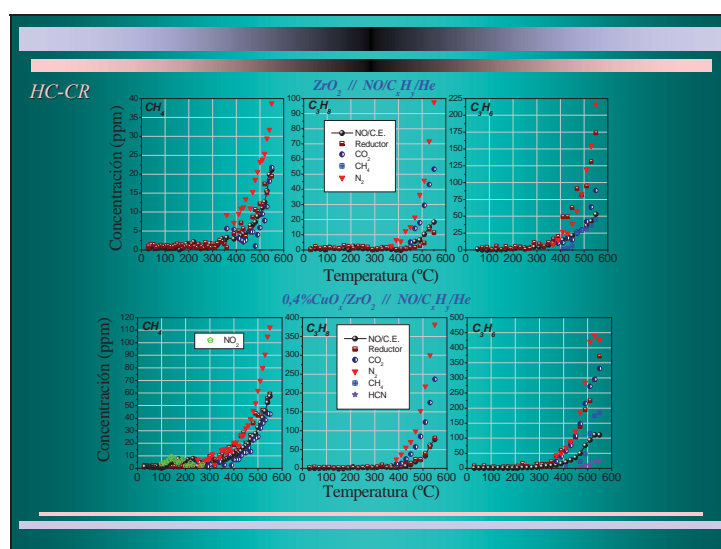
hidrocarburo a  $\text{CO}_2$ , siendo el consumo de hidrocarburo y NO estequiométricos (las curvas se pisan), excepto en el caso del propeno, donde se registra un mayor consumo de hidrocarburo respecto a la estequiometría del proceso. El registro de metano en estas condiciones y el déficit de  $\text{CO}_2$ , parecen indicar que el propeno sufre otros procesos, como pudieran ser el craqueo en la superficie del catalizador, lo que podría originar la aparición de depósitos carbonosos en dicha superficie.

Diapositiva 30



La introducción de cobre en el sistema (un 0,4%), produce un significativo incremento de la actividad en la conversión de NO en los tres hidrocarburos estudiados, como puede observarse en las gráficas inferiores, estando de nuevo favorecida la actividad con el empleo del hidrocarburo más reactivo, el propeno que llega a alcanzar una conversión total de NO a altas temperaturas.

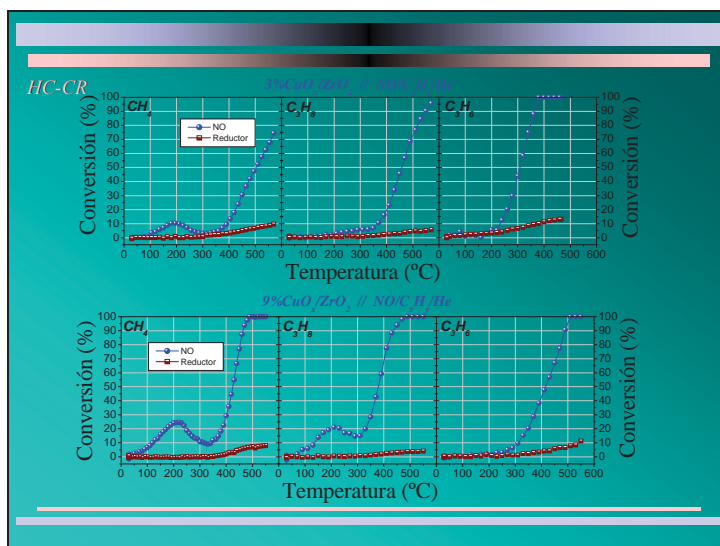
Diapositiva 31



El análisis de las concentraciones de reactivos y productos vuelve a confirmar los resultados obtenidos con el soporte de ZrO<sub>2</sub>, si bien en este caso se observa la apari-

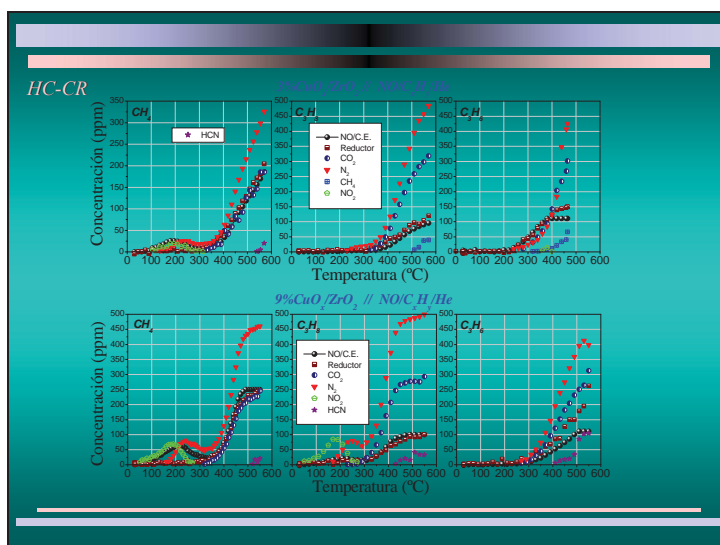
ción de nuevos subproductos de reacción, como  $\text{NO}_2$  a baja temperatura (aproximadamente 100 a 300°C), en el proceso con metano, y HCN a temperaturas superiores a 450°C con el empleo de propeno. Por tanto en el caso de este último reductor vuelve a comprobarse la existencia de otros procesos en los que interviene, a parte del de reducción catalítica.

#### Diapositiva 32



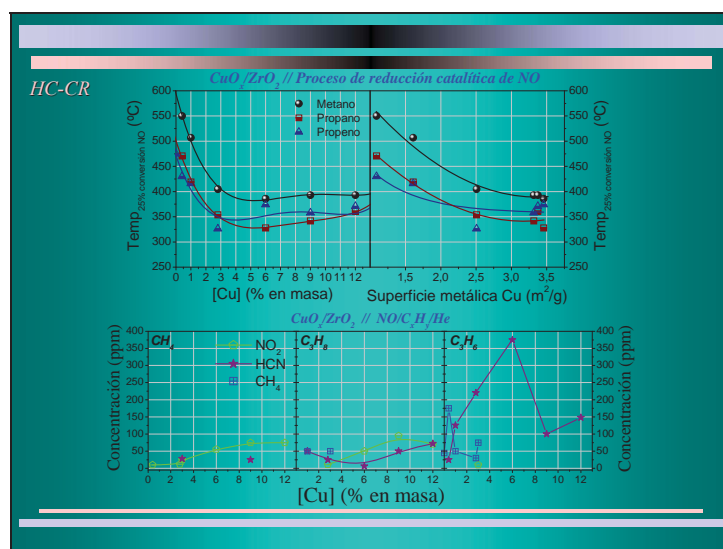
A altas cargas de la concentración de cobre (superiores al 3%, donde aparecen agregados microcristalinos de  $\text{CuO}$ ), se observa una estabilización de la actividad catalítica en la conversión de NO, y el desarrollo de un proceso de oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  a temperaturas inferiores a los 350°C, fundamentalmente con metano y propano, lo que podría sugerir la participación de los agregados microcristalinos de  $\text{CuO}$  en dicho proceso oxidativo. En el caso del propeno no se registra pudiendo indicar la inhibición por la decoración o recubrimiento de estos agregados con depósitos carbonosos.

#### Diapositiva 33



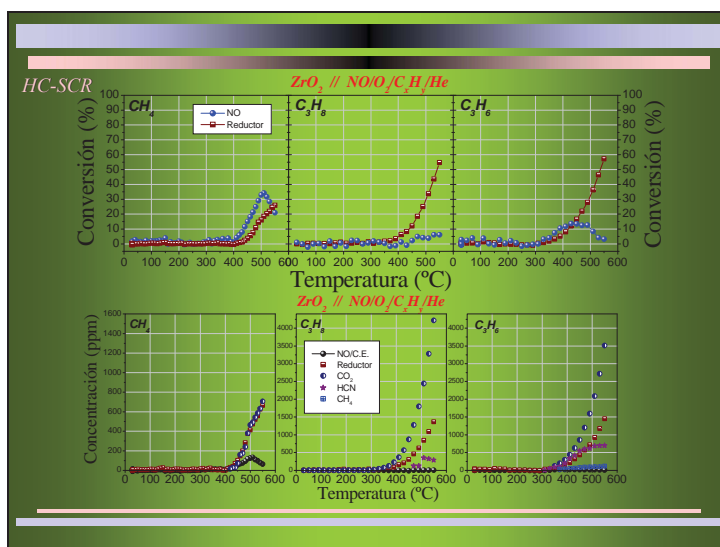
El estudio de los productos y reactivos muestra la aparición generalizada de diversos subproductos de reacción, como el  $\text{NO}_2$ , HCN y metano, existiendo por tanto procesos colaterales de craqueo para los tres hidrocarburos, lo que se encuentra favorecido por la cantidad de cobre depositada en el catalizador. A pesar de ello, las mayores desviaciones respecto de un consumo estequiométrico se producen con el empleo del hidrocarburo más reactivo, el propeno.

#### Diapositiva 34



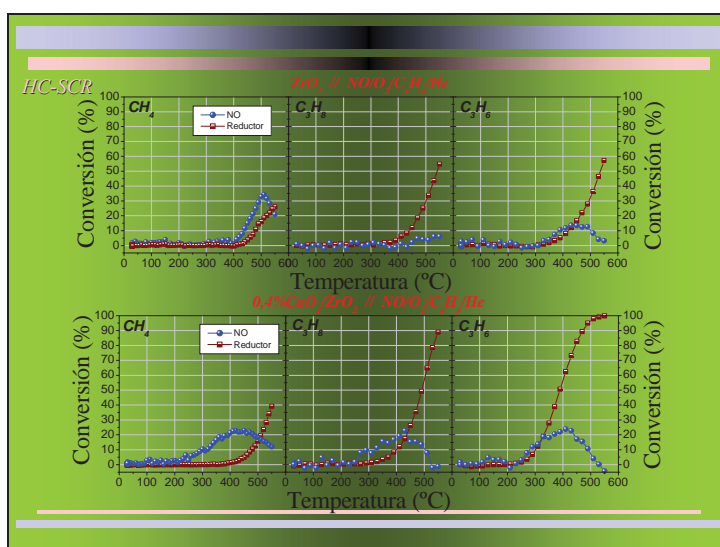
Como resumen se presenta esta diapositiva, donde se recoge la temperatura de conversión del 25% de NO frente al porcentaje de cobre y frente a la superficie metálica. Asimismo se presentan las concentraciones de los distintos subproductos en función del porcentaje de cobre. Como puede observarse en general propano y propeno muestran una actividad similar, mientras que el metano es el más inerte. Respecto a los subproductos, es el propeno el que mayor cantidad de HCN produce, debido probablemente a las reacciones de craqueo, y el  $\text{NO}_2$  se produce mayoritariamente con metano y propano, debido a la baja capacidad de producir depósitos carbonosos que tapen los agregados microcristalinos de CuO responsables de la oxidación del NO.

## Diapositiva 35



Se han realizado experiencias similares para comprobar la actividad en el proceso SCR con los mismos hidrocarburos. En la diapositiva se recogen los resultados correspondientes al soporte de  $ZrO_2$ . Se observan tres importantes diferencias. Por un lado la conversión de  $NO$  no es monótonamente creciente, sino que tiene un máximo. El hidrocarburo más inerte (metano), es el que presenta mejores resultados de conversión de  $NO$ , y por último el consumo del hidrocarburo se ve muy incrementado debido a la aparición del proceso de combustión directa con el oxígeno. Por otro lado puede observarse la aparición de nuevo de subproductos como  $HCN$  y metano, indicativo de la existencia de procesos colaterales a parte de la combustión directa con oxígeno.

## Diapositiva 36

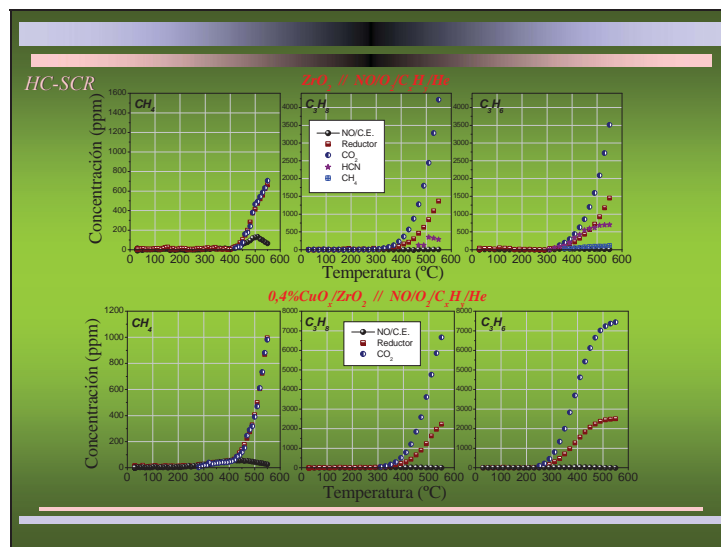


La introducción de cobre en el sistema, en general mejora la conversión (que ahora se observa incluso en el propano), sin embargo, en el caso del metano la conversión de-



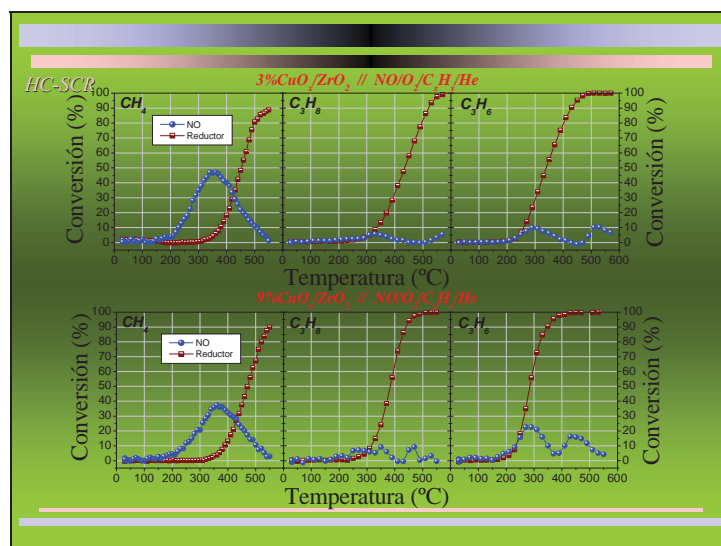
crece ligeramente, si bien el máximo se ha desplazado a temperaturas inferiores. Otro hecho significativo es que se incrementa la conversión del hidrocarburo.

Diapositiva 37



La introducción de cobre también mejora las prestaciones catalíticas en el sentido de inhibir procesos que originan la emisión de productos colaterales como HCN y metano. En general la selectividad es muy baja debido a la fuerte participación del proceso de combustión del hidrocarburo. No obstante en el caso del metano, es posible encontrar un intervalo de temperatura entre 300 y 425°C, donde la selectividad es casi del 100%, encontrándose los consumos de NO y metano ajustados a la estequiometría del proceso de reducción catalítica selectiva.

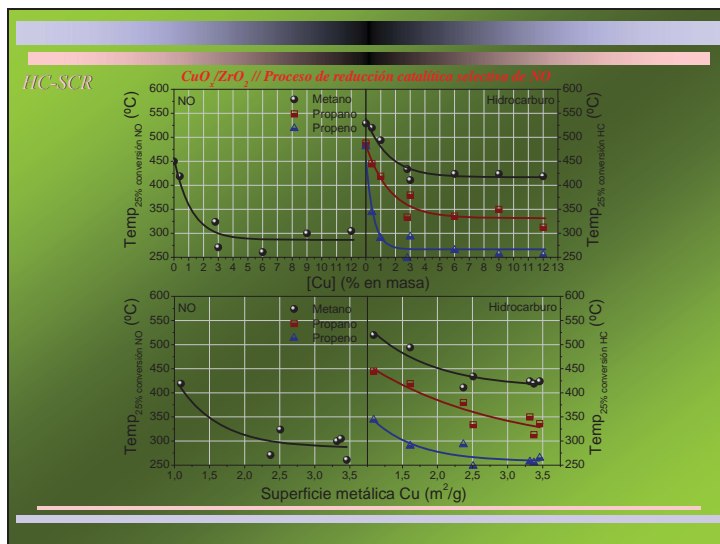
Diapositiva 38



Con altos contenidos en cobre se observa un elevado consumo de los hidrocarburos, y curiosamente es el metano el reductor más eficaz en este tipo de procesos, manteniéndose el grado de conversión de NO entorno al 40-50% a aproximadamente 350°C, unos 150°C inferior al máximo que presenta el soporte de  $ZrO_2$ . En el caso del

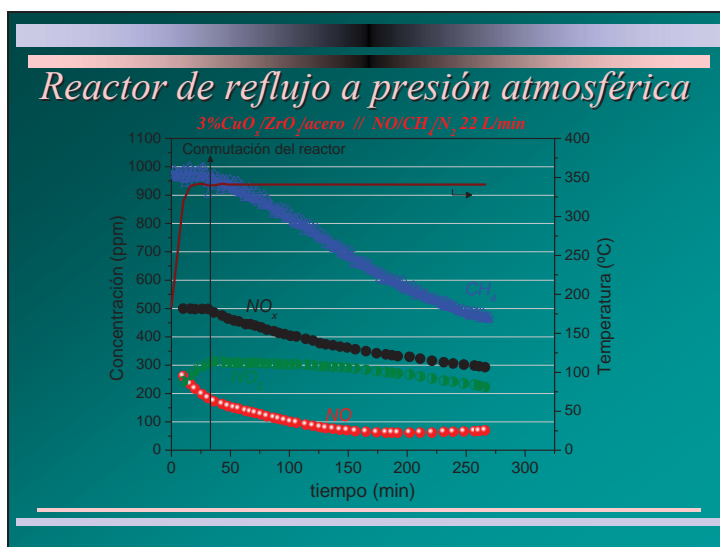
propeno se ha detectado dos tipos de conversión, una a 300°C correspondiente al proceso SCR y otra a mayor temperatura (450°C), descrita en la bibliografía y asociada al a oxidación de NO a NO<sub>2</sub>.

#### Diapositiva 39



En resumen, los procesos SCR están favorecidos con el empleo de metano frente a propano y propeno, asimismo la conversión mejora con el porcentaje en cobre depositado, si bien se estabiliza con concentraciones altas de dicho metal. Los procesos de combustión del reductor están más favorecidos en el hidrocarburo más reactivo, siendo el metano el más inerte de todos ellos, lo que podría estar en relación con su mayor efectividad en la reducción catalítica selectiva del NO.

#### Diapositiva 40



También se han realizado pruebas de actividad catalítica en un reactor de reflujo a presión atmosférica y con altos flujos (en torno a los 22 L/min). En este caso se ha empleado el catalizador con un 3% de contenido en cobre y electrodepositado sobre

láminas de acero, como se ha descrito en la parte preparativa de esta lectura. Como puede observarse en estas condiciones existe una elevada conversión de NO en NO<sub>2</sub> (como consecuencia de las condiciones experimentales de este reactor). No obstante, el catalizador sigue mostrándose eficaz en la eliminación de estos óxidos, observándose una neta disminución de la concentración de NO<sub>x</sub>.

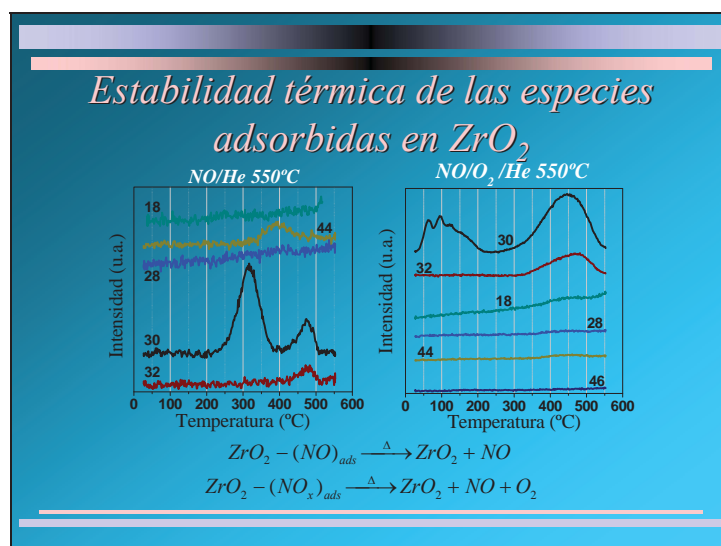
Diapositiva 41

*Programa*

- *Introducción y Objetivos*
- **Resultados**
  - ✓ *Síntesis y Caracterización CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>*
  - ✓ *Actividad Catalítica*
  - ✓ **Caracterización de las Especies Adsorbidas**
  - ✓ *Reactividad de las Especies Adsorbidas*
  - ✓ *Caracterización de la fase CuO<sub>x</sub>*
- *Discusión General y Conclusiones*

Una vez presentados los datos de actividad catalítica, se recogen los resultados referentes a la caracterización de las especies adsorbidas, tanto en condiciones especiales, como en condiciones similares a las de reacción. Para ello se ha recurrido al uso de las técnicas de TPR y espectroscopia infrarroja.

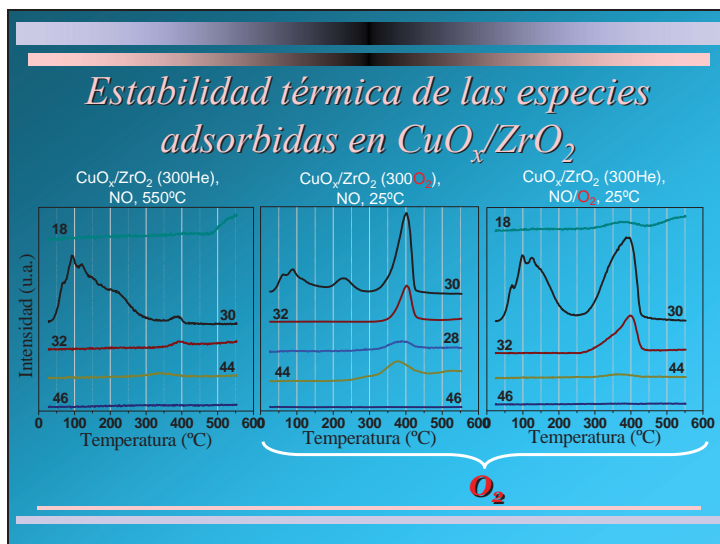
Diapositiva 42



En primer lugar se ha realizado la desorción de las especies producidas tras la adsorción de NO y NO/O<sub>2</sub> sobre el soporte de ZrO<sub>2</sub>. Como puede observarse, los perfiles de desorción son notablemente diferentes en ambos casos. Por un lado tras la adsorción de NO sólo se observan dos procesos diferenciados a 310°C de desorción de NO

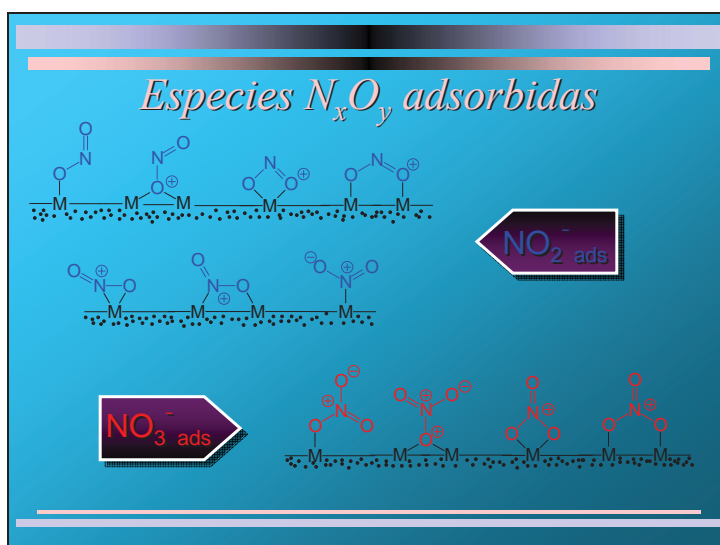
y a 475°C de desorción conjunta de NO y oxígeno. Asimismo se observa la desorción de CO<sub>2</sub> a 400°C procedente probablemente de la existencia de carbonatos en la superficie del soporte. Tras la coadsorción con oxígeno también se observan estos dos mismos procesos, pero con perfiles muy diferentes y a temperaturas distintas, siendo además la codesorción de NO y oxígeno más intensa.

Diapositiva 43



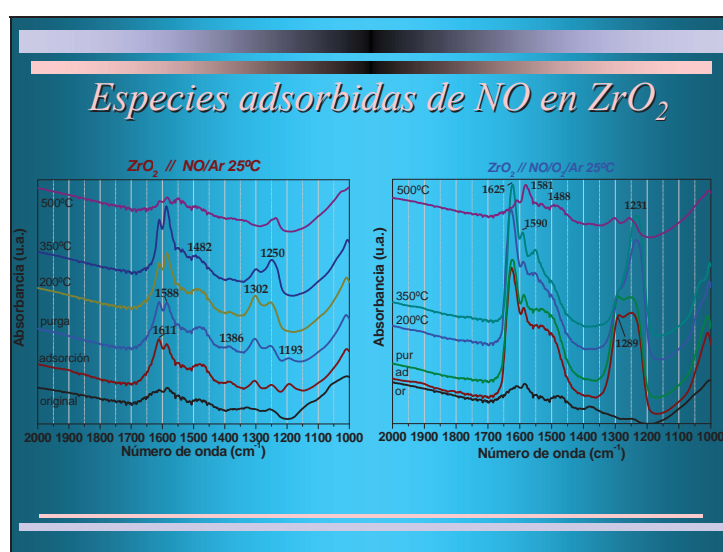
En el caso del catalizador ( $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ ), se han analizado varias situaciones, donde se ha pretratado la superficie del mismo con una mezcla oxidante o reductora. Como se observa, en condiciones poco oxidantes (pretratamiento reductor y adsorción de NO), el proceso de codesorción conjunto de NO y  $\text{O}_2$  está muy desfavorecido, mientras que la presencia de oxígeno ya sea durante el pretratamiento o en la coadsorción con NO, favorece sustancialmente el proceso de codesorción conjunta de NO y oxígeno. En los tres casos se aprecia el proceso de desorción de NO, el cual no se encuentra tan afectado por estas modificaciones en las condiciones experimentales.

Diapositiva 44



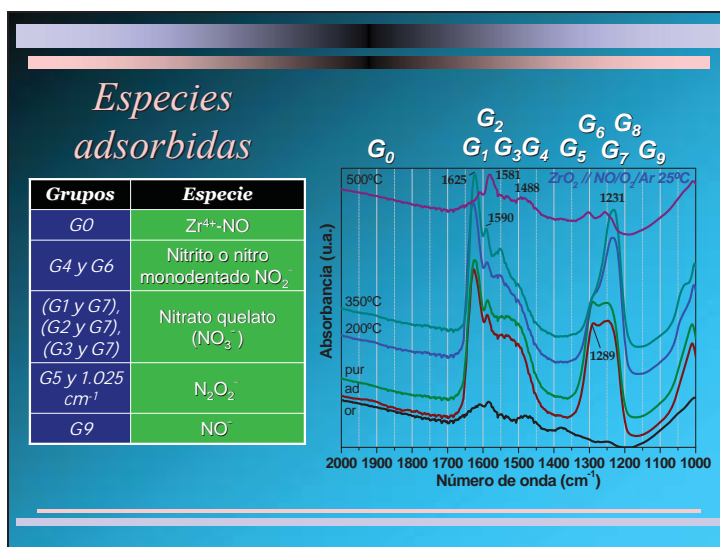
Una vez realizados los análisis TPR, se ha intentado esclarecer la naturaleza de las especies adsorbidas responsables de estos procesos de desorción. En la bibliografía especializada existe amplia información sobre las posibles especies derivadas de NO que se producen en la interacción con óxidos metálicos. Nosotros durante esta exposición las agruparemos en dos grandes grupos, especies nitrato y especies nitrito (nitro). La forma de abordar el estudio de su naturaleza es a través de la espectroscopia infrarroja, herramienta muy útil para este propósito. No obstante, debido a la gran cantidad de especies muy similares que pueden formarse y la cercanía de sus bandas de absorción, la identificación inequívoca de estas especies es a veces imposible.

Diapositiva 45



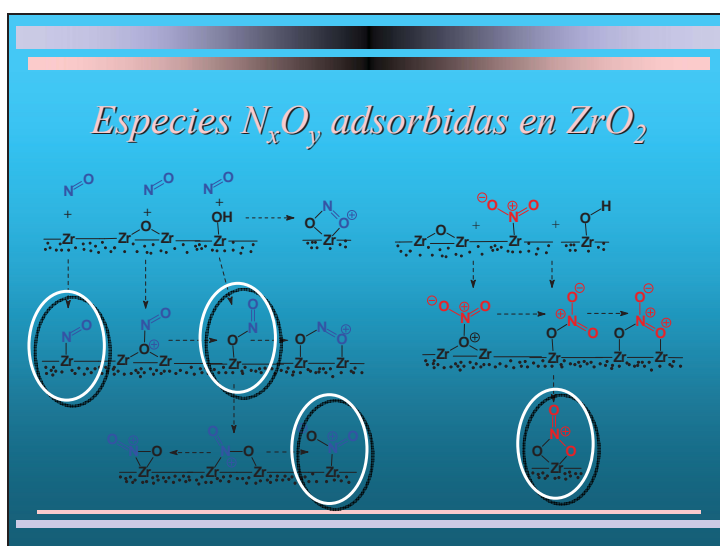
En la diapositiva se presentan los espectros de absorción IR correspondientes a las especies adsorbidas sobre ZrO<sub>2</sub> tras la adsorción de NO y NO/O<sub>2</sub>. Como puede observarse en ambos casos aparecen gran cantidad de bandas de absorción, mezcladas y solapadas entre sí. Es significativo que en la coadsorción con oxígeno la intensidad de las mismas es mayor, sobre todo las bandas que aparecen en el intervalo 1300 a 1200 cm<sup>-1</sup>. Los distintos espectros representan en primer lugar el espectro base de ZrO<sub>2</sub>, la adsorción de la mezcla correspondiente, la purga en argón, y posteriormente el estudio de la estabilidad térmica de las especies, mediante calentamientos sucesivos a 200, 350 y 500°C en flujo de argón. Como se observa las distintas especies adsorbidas son bastante estables hasta 350°C.

## Diapositiva 46



Tras un estudio pormenorizado de las bandas de absorción obtenidas en distintas experiencias de adsorción, se observa que la posición de los picos es variable, consecuencia de que dichas bandas corresponden en realidad a la envolvente de diversos picos con posiciones muy próximas. Debido a ello las bandas se han agrupado en una serie de grupos. El análisis comparativo con la bibliografía existente ha permitido determinar que las especies adsorbidas predominantes son las que se recogen en la tabla adjunta.

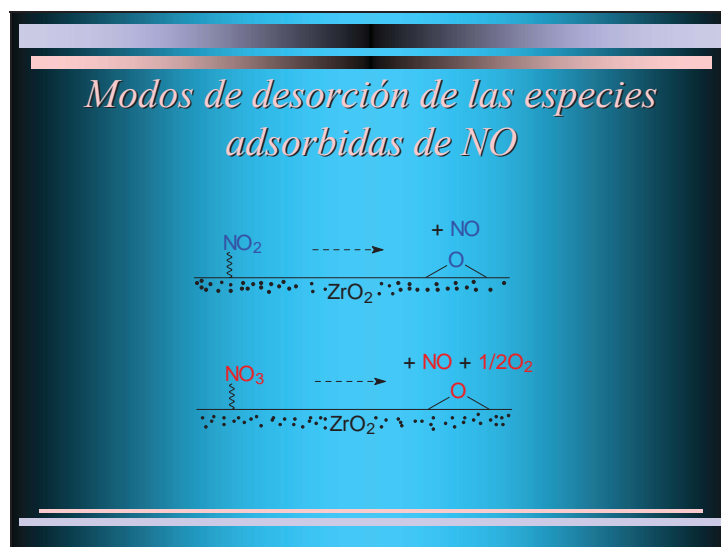
## Diapositiva 47



En esta diapositiva presentamos la estructura de estas especies mayoritarias, si bien, no es posible descartar la posible existencia del resto de especies en concentraciones muy bajas.

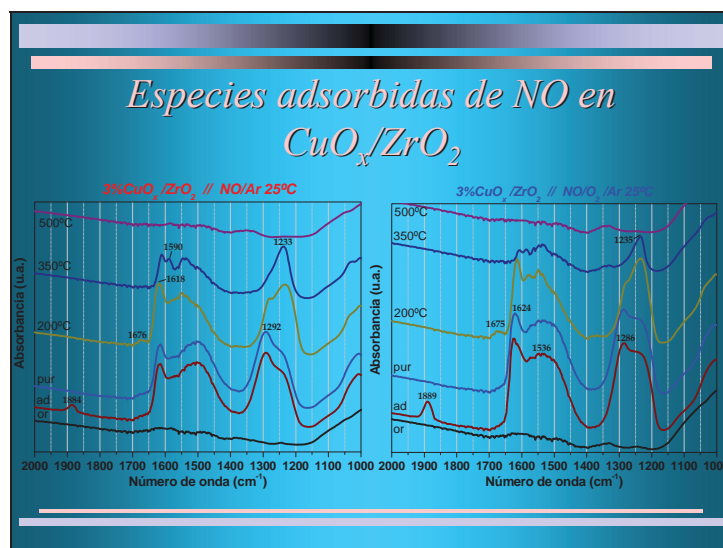


## Diapositiva 48



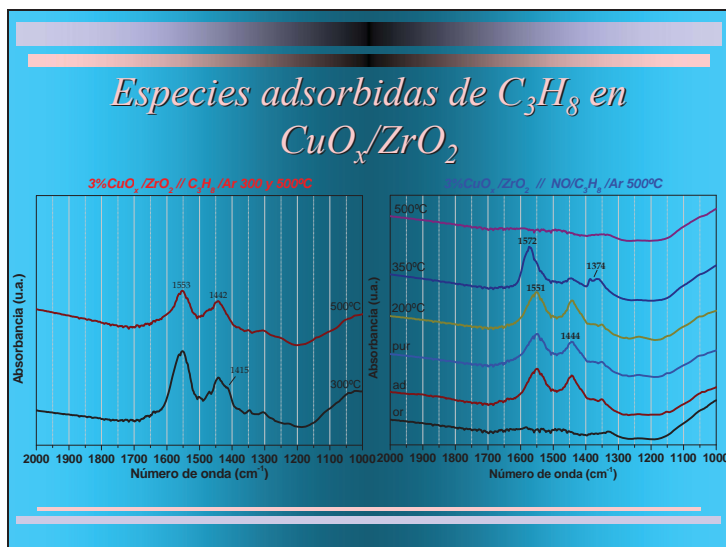
Todas estas especies podemos clasificarlas en dos grupos principales: nitratos ( $\text{NO}_3$ ) y especies nitrito (y, o nitro) ( $\text{NO}_2$ ), que resorberían de forma diferente, originando las primeras la codesorción de NO y oxígeno, y las segundas únicamente de NO. Esta correspondencia se ha obtenido analizando las temperaturas de desorción obtenidas por TPR, junto con las temperaturas a las que desaparecen las bandas de absorción infrarroja.

## Diapositiva 49



Tras el análisis del soporte de  $\text{ZrO}_2$ , se han realizado experiencias análogas sobre el sistema con cobre. En estas condiciones se observan el mismo tipo de bandas de absorción, si bien el cobre parece incrementar su intensidad, observándose que tanto en mezclas con oxígeno como sin oxígeno, la presencia de cobre hace que la intensidad y la posición de las bandas de absorción sean similares. La única banda nueva que aparece es a  $1889 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al mononitrosilo de cobre.

## Diapositiva 50



Por tanto queda claro que la interacción de NO con el catalizador produce especies nitrato y nitrito (nitro) adsorbidas. Para completar el estudio se ha intentado comprobar la existencia de restos carbonosos producidos por el hidrocarburo. Para ello se han realizado experiencias análogas empleando mezclas de propeno (el hidrocarburo que según las pruebas de actividad catalítica era más favorable a los procesos de craqueo) y propeno con oxígeno. Estas experiencias parecen indicar que la interacción del propeno con la superficie óxido del catalizador provoca la aparición de especies carboxilato adsorbidas (bandas a 1551 y 1444 cm<sup>-1</sup>). Estas bandas aparecen siempre que se haya pretratado el catalizador con oxígeno, y, o el cobre se encuentre en su más alto estado de oxidación (coadsorción con oxígeno). En caso contrario, o mediante el tratamiento térmico a temperaturas superiores a 200°C se observa la reducción de estos depósitos a coque (1572 y 1374 cm<sup>-1</sup>). Lo que confirmarían las interpretaciones realizadas durante la exposición de los datos de actividad catalítica.

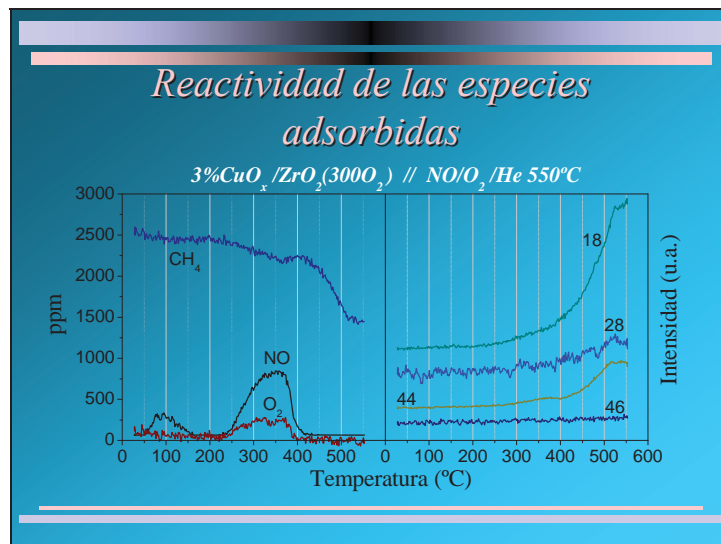
## Diapositiva 51

*Programa*

- *Introducción y Objetivos*
- **Resultados**
  - ✓ *Síntesis y Caracterización CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>*
  - ✓ *Actividad Catalítica*
  - ✓ *Caracterización de las Especies Adsorbidas*
  - ✓ **Reactividad de las Especies Adsorbidas**
  - ✓ *Caracterización de la fase CuO<sub>x</sub>*
- *Discusión General y Conclusiones*

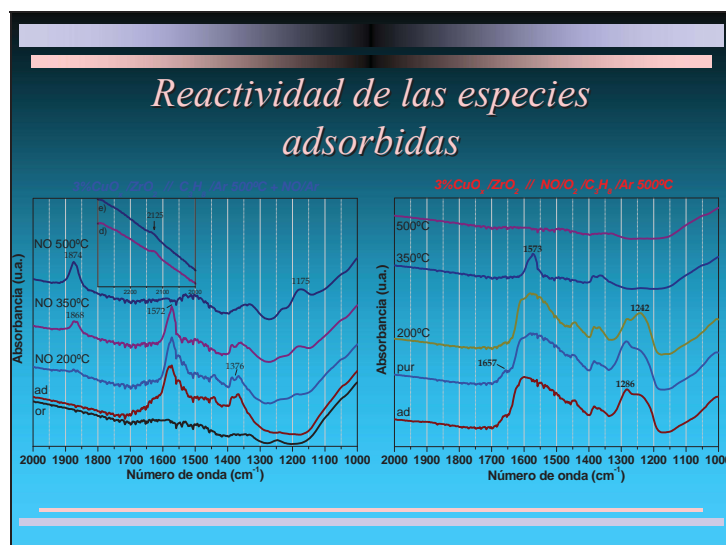
Tras estudiar la naturaleza de las distintas especies adsorbidas en el sistema catalítico, y que podrían estar interviniendo en los procesos de eliminación catalítica estudiados, el siguiente paso ha consistido en estudiar la reactividad de dichas especies adsorbidas, especialmente consigo mismas, y con especies de la fase gaseosa.

Diapositiva 52



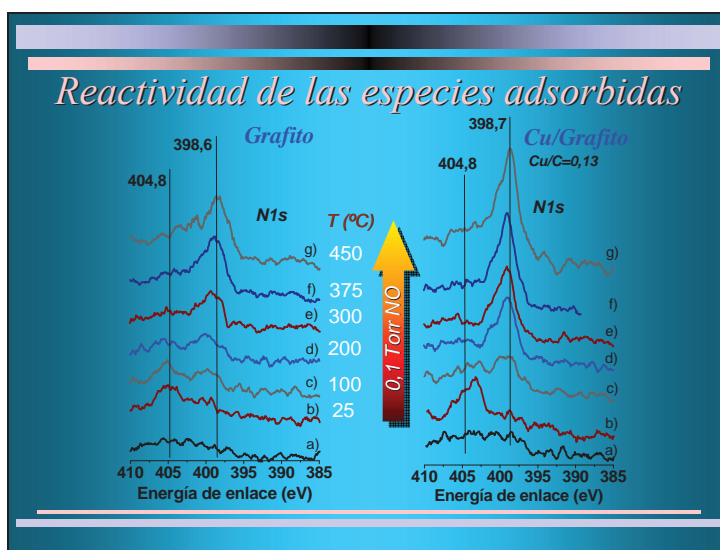
En primer lugar se ha estudiado mediante Reactividad térmica programada la posible interacción entre las especies N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> adsorbidas y un reductor en fase gaseosa. Para este fin se ha elegido el metano por ser el que mejores resultados ofrece en el proceso SCR. Como puede observarse en torno a 350°C se observa un ligero pero significativo consumo del metano en fase gaseosa, al tiempo que aparece CO<sub>2</sub> (línea 44). A temperaturas superiores a 400°C han desaparecido todas las especies N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> adsorbidas (no se produce desorción de NO y O<sub>2</sub>), y se observa un incremento sustancial de agua y CO<sub>2</sub> productos ambos de la combustión del metano. Esto indicaría que en el proceso CH<sub>4</sub>-SCR, un mecanismo de tipo Eley-Rideal donde el metano gaseoso reaccione con especies de NO adsorbidas, puede jugar un papel importante.

Diapositiva 53



Por otro lado se ha observado que especies de coque adsorbidas en el catalizador (formadas por craqueo de propeno), pueden interaccionar con NO de la fase gaseosa produciendo a temperaturas superiores a 200°C la aparición de unas débiles bandas a 2125 cm<sup>-1</sup> que podrían corresponder a especies –CN. Asimismo se observa la disminución de dichas especies de coque conforme se eleva la temperatura del tratamiento, y la aparición de la banda correspondiente al mononitrosilo de cobre, lo que podría indicar que los depósitos de coque pueden decorar los centros de cobre impidiendo o disminuyendo su interacción con la fase gaseosa. Por último se ha estudiado la interacción conjunta entre los depósitos de coque y especies N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> adsorbidas. La elevación de la temperatura produce la desaparición de las especies N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> a temperaturas inferiores a las que desaparecerían en ausencia de depósitos carbonosos, lo que puede indicar la existencia de procesos reactivos entre estas especies adsorbidas. Puesto que en condiciones de reacción se formarían los dos tipos de especies en el catalizador, es probable que la participación de procesos Langmuir-Hinshelwood sea fundamental en los procesos de reducción catalítica empleando propeno y en menor medida propano, como reductores.

Diapositiva 54



La formación de especies –CN que podrían ser intermedios de reacción, también se ha estudiado por XPS. Para ello se ha empleado un sistema modelo compuesto por grafito como soporte en el que se ha depositado mediante evaporación cobre. El tratamiento de este sistema tanto con cobre como sin él, con NO a temperaturas crecientes ha mostrado el crecimiento de un fotopico en la región correspondiente al N1s, que a temperaturas inferiores a 100°C se encuentra en torno a 405 eV de energía de enlace y que podría corresponder a especies C-NO<sub>x</sub>, pero que a temperaturas más elevadas se desplaza en torno a 398 eV y que efectivamente podría corresponder a especies de tipo –CN según los datos bibliográficos. Además la intensidad de esta señal es significativamente mayor en el sistema con cobre.

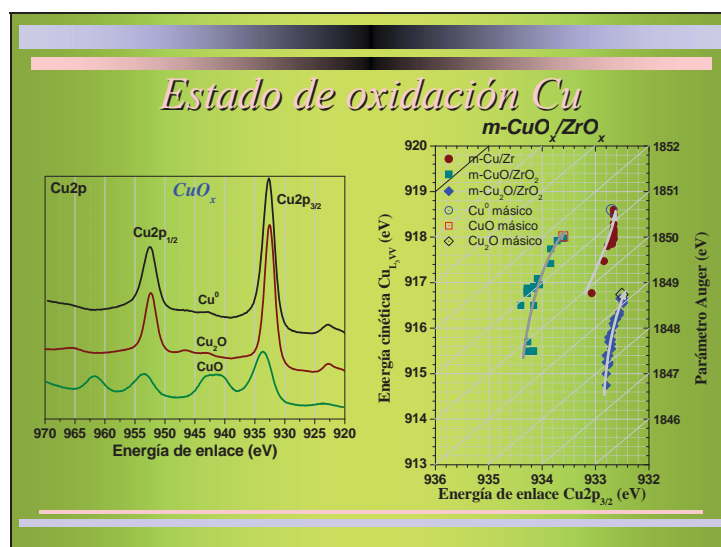
Diapositiva 55

### *Programa*

- *Introducción y Objetivos*
- **Resultados**
  - ✓ *Síntesis y Caracterización  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$*
  - ✓ *Actividad Catalítica*
  - ✓ *Caracterización de las Especies Adsorbidas*
  - ✓ *Reactividad de las Especies Adsorbidas*
  - ✓ **Caracterización de la fase  $\text{CuO}_x$**
- *Discusión General y Conclusiones*

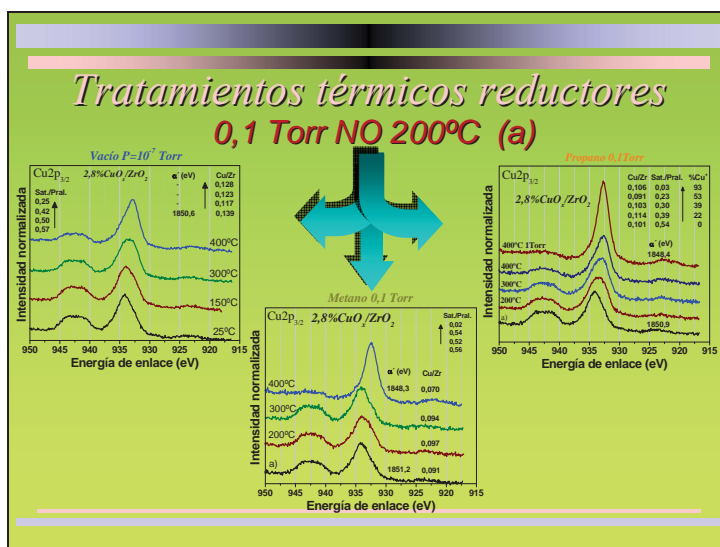
A la vista de estos resultados es patente que la fase de cobre juega un papel destacado en los procesos estudiados. Para terminar esta sección se caracteriza dicha fase soportada en condiciones similares a las de reacción.

Diapositiva 56



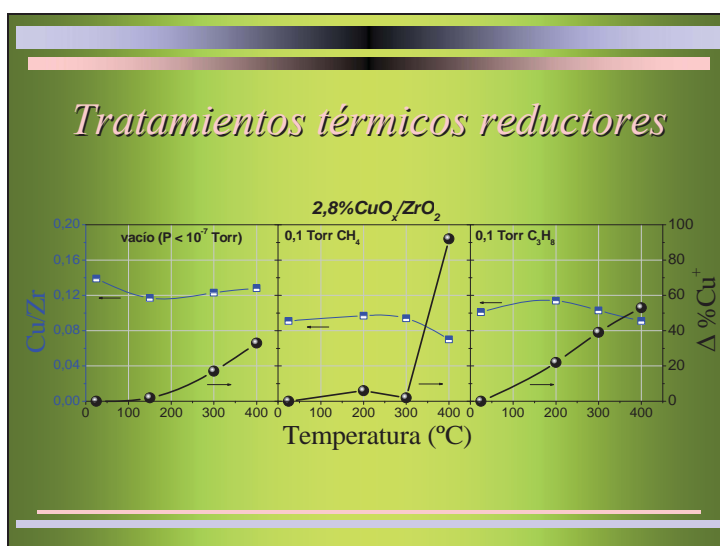
En primer lugar se ha estudiado exhaustivamente el estado de oxidación del cobre mediante XPS. Para ello se han utilizado unos sistemas modelo donde el estado de oxidación del cobre es conocido. Gracias a una serie de experimentos se ha podido correlacionar la posición en el diagrama de Wagner, con el grado de agregación y el estado de oxidación. Como se observa aparecen tres “vectores químicos” que afortunadamente no se cortan y correspondientes cada uno de ellos a los tres estados de oxidación posibles del cobre. Este diagrama se ha empleado para determinar el estado de oxidación del cobre en muestras de catalizador sometidas a distintos tratamientos.

## Diapositiva 57



En primer lugar se ha estudiado el catalizador previamente oxidado con NO a 200°C (lo que produce predominantemente especies  $\text{Cu}^{2+}$ ), sometido a tratamientos térmicos reductores (a vacío, con metano y con propano), a distintas temperaturas. Como puede observarse en todos los casos se produce una reducción del cobre a cobre monovalente, en distinta intensidad, grado y temperatura dependiendo del poder reductor del tratamiento. El mayor grado de reducción se consigue con el propano a 400°C y 1 Torr, donde prácticamente el 100% aparece como cobre monovalente.

## Diapositiva 58

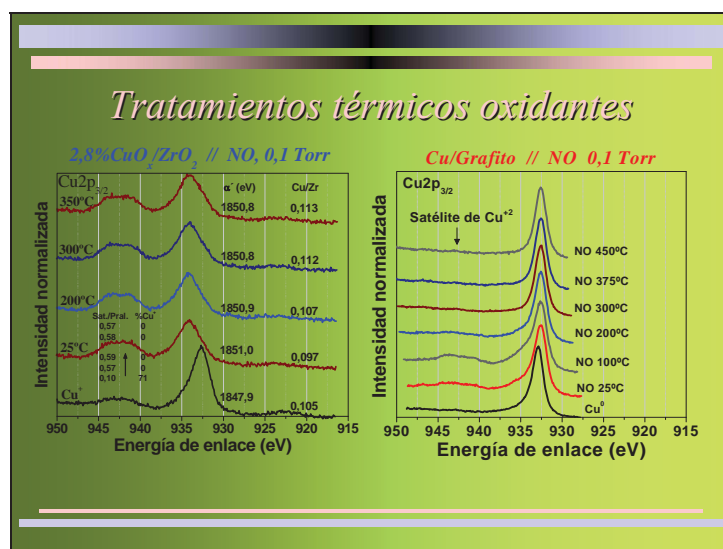


En esta diapositiva se recoge el porcentaje de  $\text{Cu}^+$  presente tras los distintos tratamientos, así como la relación Cu/Zr obtenida, que da cuenta del grado de dispersión de la fase soportada. Como puede observarse, la dispersión apenas se ve afectada



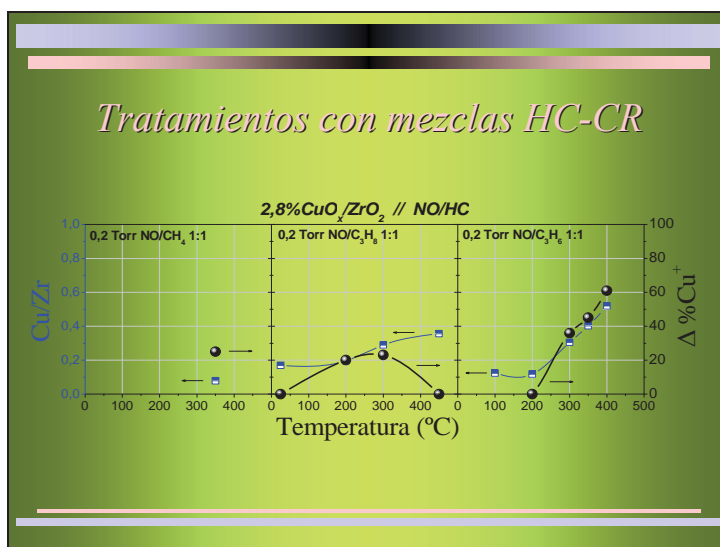
por los distintos tratamientos, lo que puede ser importante de cara a explicar la excelente estabilidad catalítica observada durante la realización de las experiencias de actividad catalítica. Por otro lado el metano parece tener un comportamiento inusual a 300°C donde debiera producirse un grado de reducción mayor que en el tratamiento a vacío. Esto puede ser debido a la presencia incontrolada de agua en la cámara de medida del espectrómetro de XPS, que a elevadas temperaturas puede ejercer como un oxidante muy eficaz.

Diapositiva 59



También se han realizado experiencias partiendo de una superficie reducida a Cu<sup>+</sup> (mediante tratamiento reductor con propano), y sometiéndola a tratamientos oxidantes (NO a distintas temperaturas). Podemos observar que el NO es un eficaz oxidante predominando las especies Cu<sup>2+</sup> tras su tratamiento con dicho compuesto incluso a temperatura ambiente (25°C). Por otro lado y significativamente en el sistema Cu/grafito donde el cobre se encuentra como cobre metálico (Cu<sup>0</sup>), los mismos tratamientos con NO no consiguen oxidar completamente el cobre, sino que predominan las especies Cu<sup>+</sup> existiendo un poco intenso transitorio de especies Cu<sup>2+</sup> que desaparecen al elevar la temperatura (puestas de manifiesto por la aparición del satélite propio de las especies Cu<sup>2+</sup>). Por todo ello parece que el grafito, y por extensión las especies de coque y demás depósitos orgánicos en la superficie del catalizador, podrían estabilizar las especies Cu<sup>+</sup> incluso en presencia de oxidantes como el NO y prevenir su oxidación completa a Cu<sup>2+</sup>.

## Diapositiva 60



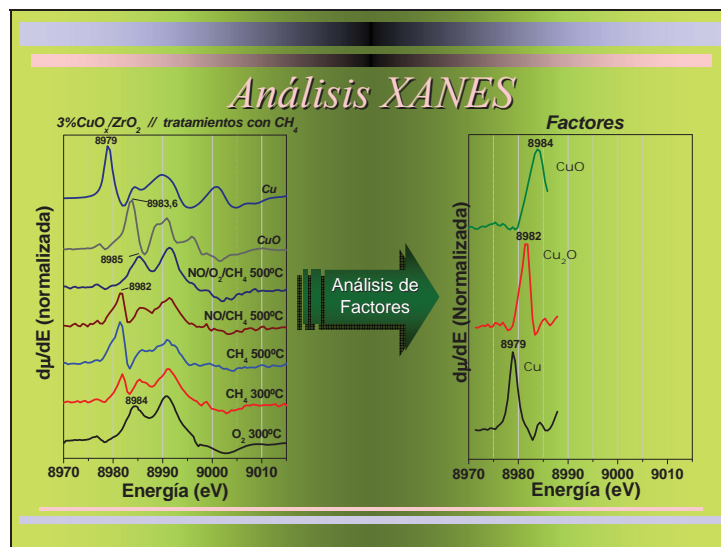
Tratamientos más interesantes, de cara a los procesos estudiados, son aquellos en los que se encuentra presente un oxidante y un reductor, como pudiera ser en condiciones HC-CR. En dichas condiciones se observa que el grado de reducción a Cu<sup>+</sup> depende de la temperatura y de la naturaleza del oxidante y reductor (de sus capacidades redox), observándose en todo caso como únicamente el propeno es capaz de reducir significativamente el cobre.

## Diapositiva 61



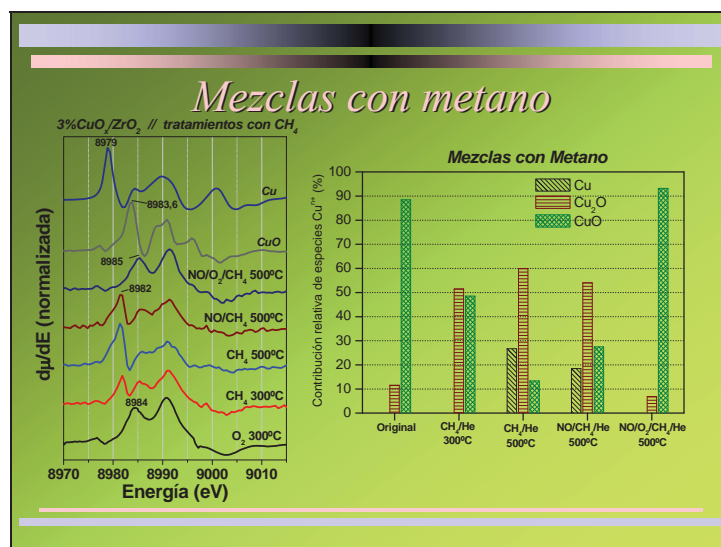
En el caso de mezclas ternarias NO/O<sub>2</sub>/C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, correspondientes a las condiciones SCR, en todos los casos estudiados se ha observado la predominancia de las especies Cu<sup>2+</sup>. Es necesario indicar que en todas las experiencias XPS planteadas, por las limitaciones de la técnica y por el procedimiento empleado para calcular los porcentajes de Cu<sup>+</sup>, no puede descartarse la presencia de Cu<sup>0</sup> en muy pequeña concentración, ni tampoco de Cu<sup>+</sup> o incluso Cu<sup>0</sup> en condiciones SCR.

## Diapositiva 62



Debido a dichas limitaciones, y al hecho de que XPS es una técnica que requiere vacío y por tanto nos aleja de las condiciones reales de reacción, se ha empleado también la espectroscopia de absorción de rayos X, para estudiar el estado de oxidación de cobre en condiciones lo más parecidas posible a las de reacción catalítica. En la presente diapositiva se presenta la región XANES del espectro de absorción de rayos X, con varios registros correspondientes a distintos tratamientos con mezclas de reacción conteniendo metano. También se recogen dos patrones, uno de CuO y otro de Cu<sup>0</sup>. Realizando un análisis de factores de estos espectros ha sido posible calcular una serie de factores correspondientes a los tres estados de oxidación posibles del cobre.

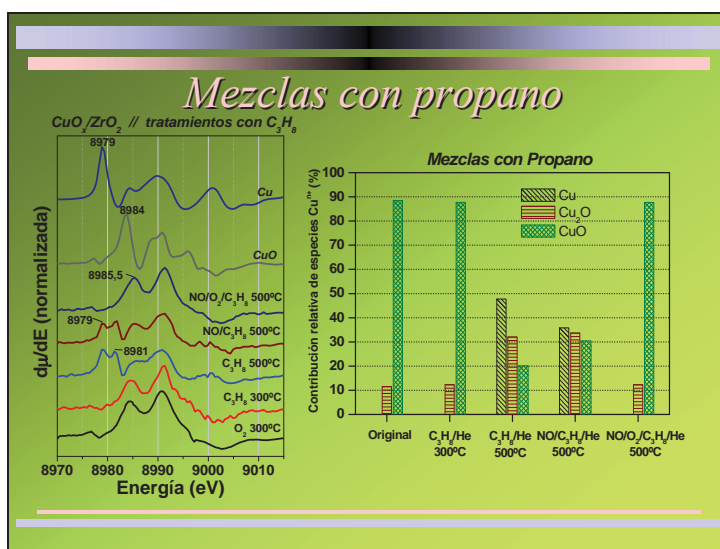
## Diapositiva 63



Gracias a este análisis ha sido posible cuantificar la proporción de especies Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>0</sup>, en los distintos tratamientos. Como puede observarse en el catalizador original predominan efectivamente las especies Cu<sup>2+</sup>, pero también existe una ligera propor-

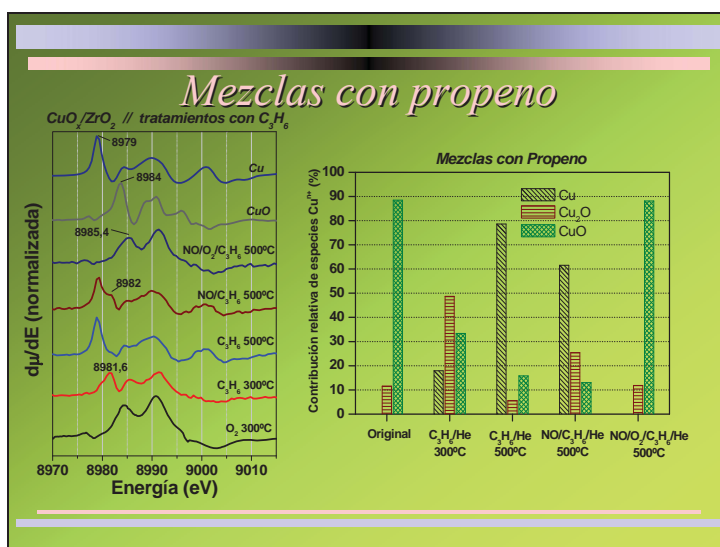
ción de especies  $\text{Cu}^+$ , probablemente en fuerte interacción con la superficie del soporte. El tratamiento con metano produce una reducción del cobre divalente a cobre monovalente, e incluso a cobre metálico, existiendo los tres estados de oxidación tras el tratamiento a  $500^\circ\text{C}$ . Es significativo que en condiciones CR existen los tres estados de oxidación, mientras que en condiciones SCR predominan las especies de cobre divalente, siendo las proporciones similares a las del catalizador original. Es también a destacar que en ningún caso se consigue la oxidación de todas las especies de cobre a  $\text{Cu}^{2+}$ , existiendo siempre alguna proporción de  $\text{Cu}^+$ , probablemente en fuerte interacción con el soporte.

Diapositiva 64



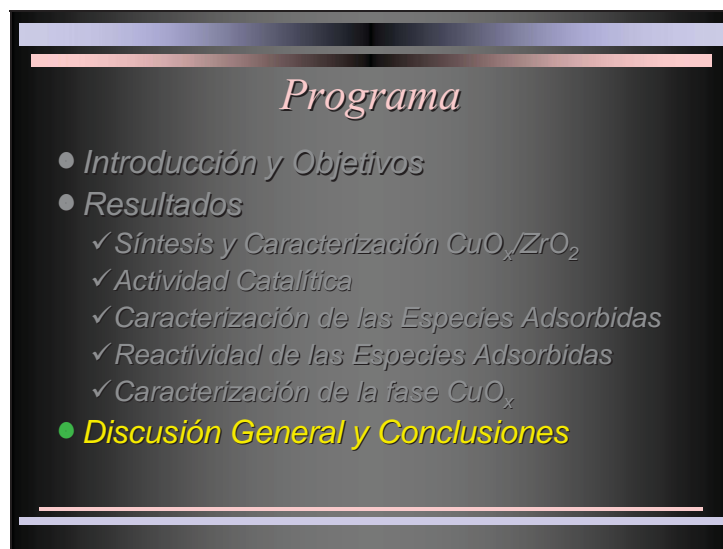
El mismo tipo de experiencias se han realizado con propano como agente reductor. Como puede observarse este hidrocarburo posee un mayor poder reductor, estando de nuevo presentes los tres estados de oxidación en condiciones de reacción CR, mientras que nuevamente en condiciones SCR predominan las especies  $\text{Cu}^{2+}$ .

Diapositiva 65



Los resultados obtenidos con propeno son similares, a pesar del mayor poder reductor de este hidrocarburo (como puede observarse en los tratamientos intermedios), en condiciones SCR de nuevo son mayoritarias las especies  $\text{Cu}^{2+}$ , no existiendo especies  $\text{Cu}^0$  en dichas condiciones.

Diapositiva 66



Tras la exposición de los resultados, a continuación explicaremos brevemente una discusión general de los mismos y las conclusiones obtenidas.

Diapositiva 67



La discusión se articulará en torno a los siguientes puntos principales.

*Especies de Cu*

- Actividad catalítica ~ Dispersión
- Fuerte interacción  $\text{CuO}_x$  y  $\text{ZrO}_2$
- HC-SCR  $\longrightarrow$  predominan  $\text{Cu}^{2+}$
- HC-CR  $\longrightarrow$  mezcla  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$

Mecanismo Redox

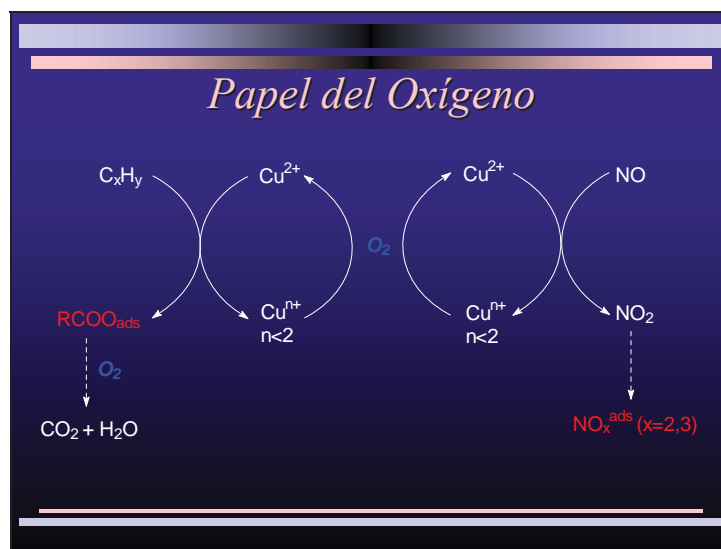
$$\text{NO} + \text{Cu}^{2+} / \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{NO}_x^{\text{ads}} (x=2,3) / \text{Cu}^{n+} (n < 2) / \text{ZrO}_2$$

$$\text{C}_x\text{H}_y + \text{Cu}^{2+} / \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Cu}^{n+} (n < 2) / \text{ZrO}_2 + \text{RCOO}^-_{\text{ads}} / \text{CuO}_x / \text{ZrO}_2$$

En cuanto a la influencia de la distribución y dispersión de las especies de cobre, se ha observado que la actividad catalítica es en general proporcional a la dispersión de la fase soportada. Además existe una fuerte interacción entre la fase de cobre y la fase soporte de óxido de circonio, puesta de manifiesto mediante las experiencias TPR. Esta fuerte interacción puede ser responsable de la estabilización de especies de  $\text{Cu}^+$  en la superficie de contacto de las partículas con la fase soporte, manifestándose un alto mantenimiento de la dispersión con la temperatura y tiempo de trabajo del catalizador lo que podría dar cuenta de la alta estabilidad catalítica que ha presentado. Por otro lado la fase de cobre presenta un alto grado de reversibilidad e interconversión entre los distintos estados de oxidación, observándose que en condiciones de reacción SCR predominan las especies divalentes, mientras que en condiciones CR existen cantidades significativas de los tres estados de oxidación. Este alto grado de reversibilidad e interconversión de los estados del cobre tras distintos tratamientos, sin que se afecte apreciablemente la dispersión del mismo podría indicar la relevancia de un mecanismo de tipo redox en estos procesos catalíticos, donde el NO podría adsorberse oxidándose y reduciendo al mismo tiempo al cobre a un estado de oxidación inferior. Los hidrocarburos ( $\text{C}_3$ ) también podrían reducir los centros de cobre, adsorbiéndose en forma de especies oxidadas de carboxilato. Por tanto la adsorción tanto del NO como de los hidrocarburos de tipo propeno y propano podrían tener como consecuencia la reducción de parte de los centros de cobre divalentes.

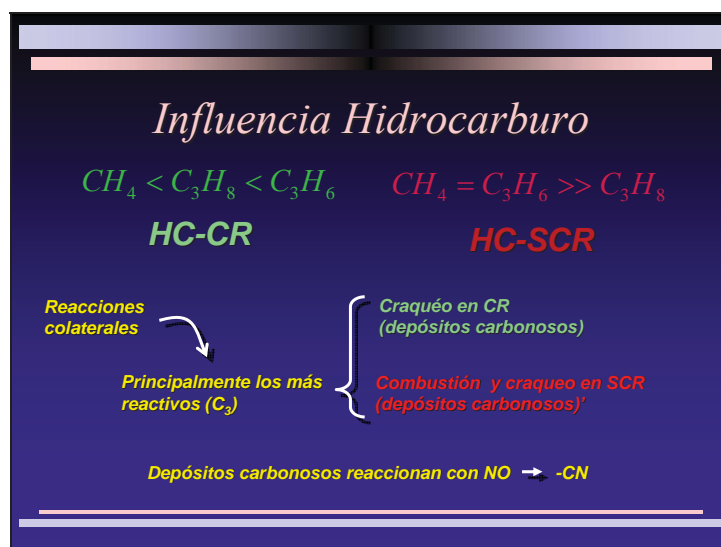


## Diapositiva 69



En este marco, el oxígeno podría actuar regenerando las especies de cobre divalente mediante la oxidación directa de las especies  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^0$ , como se observa en el esquema.

## Diapositiva 70



En cuanto a la influencia del hidrocarburo, se han encontrado que el comportamiento es diferente en condiciones de reacción CR y SCR. Por un lado en condiciones de reducción catalítica el grado de efectividad del proceso aumenta con la reactividad del hidrocarburo, o lo que es lo mismo con la estabilidad del carbocatión generado, lo que estar indicando la importancia de los centros ácidos en la superficie del catalizador. Sin embargo en condiciones SCR es el más inerte (metano), el más efectivo en el proceso, con una actividad similar a la del propeno, siendo el propano el menos activo. Los procesos colaterales que puede sufrir el hidrocarburo, tienen lugar principalmente con los reductores más reactivos ( $\text{C}_3$ ). Estos procesos colaterales son fundamentalmente procesos de craqueo catalítico del hidrocarburo en condiciones CR, y

craqueo junto con procesos de combustión directa en condiciones SCR. En ambos procesos es posible la formación de depósitos carbonosos, pero su papel puede estar limitado en condiciones SCR debido a la interacción de los mismos con el oxígeno de la fase gaseosa que podría actuar eliminándolos mediante un proceso de combustión. En todo caso, los depósitos carbonosos tienen la posibilidad de reaccionar con el NO presente en la fase gaseosa originando especies de tipo  $-\text{CN}$ , que pudieran ser intermedios de reacción de los procesos de eliminación de NO estudiados.

Diapositiva 71

*Reactividad de especies adsorbidas  
(Modelos)*

**HC-CR**

- La adsorción NO y  $\text{C}_3$  es competitiva
- Los depósitos carbonosos ( $\text{C}_x$ ) reaccionan con  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ )ads MECANISMO L-H
- Hidrocarburo más reactivo forma más depósitos carbonosos
- El cobre facilita la reacción facilitando la adsorción en un proceso redox que forma  $\text{Cu}^{n+}$  ( $n<2$ )
- El NO(g) revertiría el cobre a  $\text{Cu}^{2+}$  (ciclo redox)
- El metano gaseoso reacciona con  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ )ads MECANISMO E-R

A la vista de todos estos resultados es posible ofrecer unos modelos de reacción para cada uno de los procesos estudiados. Así en el caso de las condiciones HC-CR, un esquema coherente con los resultados presentados es el siguiente.

Diapositiva 72

*Reactividad de especies adsorbidas  
(Modelos)*

**HC-SCR**

- El metano gaseoso reacciona con especies nitrato adsorbidas a la temperatura a las que estas desorben (enlace debilitado) (E-R)
- $\text{C}_3$  sufren combustión directa antes de la temperatura de desorción de las especies nitrato
- El cobre facilita la reacción por disminuir la temperatura de desorción de las especies nitrato
- El cobre actúa de centro de adsorción reduciéndose, y volviéndose a oxidar por la presencia del oxígeno

Por otro lado, en condiciones HC-SCR tenemos.

Diapositiva 73



Y con esto doy por terminada la lectura del presente trabajo. Ahora si el tribunal lo estima conveniente pasaré a la lectura de las conclusiones.

(El tribunal no consideró oportuno la lectura de las conclusiones y se pasó directamente a la defensa de la tesis).

Diapositiva 74

*Conclusiones*

1. El sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en polvo está constituido por partículas de tamaño nanométrico, obteniéndose la máxima concentración de especies dispersas de cobre en relación a la cantidad de fase soportada, para un 3% en masa de este elemento.
2. Como consecuencia de la interacción existente entre los dos óxidos en el sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , la fase de cobre exhibe una gran estabilidad térmica y presenta propiedades características diferentes de las correspondientes a una fase másica, incrementándose su capacidad *redox*.

Diapositiva 75

## Conclusiones

3. Los catalizadores  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  son activos en los procesos de eliminación de  $\text{NO}_x$  mediante reducción con un hidrocarburo, observándose la influencia de las condiciones experimentales (el oxígeno presente, la naturaleza y reactividad del hidrocarburo empleado, la concentración de especies de cobre disperso, la presencia de agua, etc.). Entre los factores generales que incrementan la actividad se encuentran la concentración de especies aisladas de cobre y la presencia de oxígeno. Además se observa una alta estabilidad térmica en condiciones de reacción.
4. El  $\text{NO}$  y los hidrocarburos  $\text{C}_3$  interaccionan con la superficie del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  produciendo especies adsorbidas de tipo  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ) y carboxilato/coque respectivamente. Esta adsorción se ve favorecida por la presencia de oxígeno. A su vez el cobre facilita la labilización de las especies  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ), facilitando su reacción en los procesos de eliminación. Estas especies parecen ser los intermediarios de reacción en los procesos estudiados, observándose otras especies intermedias de tipo  $-\text{C}-\text{NO}_x$  y  $-\text{CN}$  resultado de su reacción mutua.

Diapositiva 76

## Conclusiones

5. En procesos sin oxígeno (HC-CR), se observa una mayor actividad con los hidrocarburos más reactivos, mientras que con oxígeno (HC-SCR), la actividad es mayor con metano, como consecuencia del incremento de la reacción colateral de combustión directa del reductor, más favorecida con los hidrocarburos más reactivos, y la modificación y, o eliminación de los posibles depósitos orgánicos formados en la superficie catalítica.
6. Las rutas mecanísticas dependen de la capacidad del hidrocarburo para sufrir procesos de craqueo y formar depósitos carbonosos en la superficie del catalizador. Así el proceso con metano transcurre predominantemente a través de un mecanismo de tipo *Eley-Rideal* por reacción de metano gaseoso con especies  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ) adsorbidas, y los procesos con hidrocarburos  $\text{C}_3$  transcurren mayoritariamente a través de un mecanismo tipo *Langmuir-Hinshelwood* en el que reaccionan las especies adsorbidas  $\text{NO}_x^-$  ( $x=2,3$ ), y depósitos orgánicos procedentes del hidrocarburo. En todos los casos la capacidad *redox* de la fase soportada de cobre es fundamental en el proceso.

Diapositiva 77

## Conclusiones

7. Los diagramas de estado químico obtenidos con los sistemas modelo en láminas  $m\text{-CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , y el *Análisis de Factores* de los espectros XANES, son métodos adecuados para el estudio de la fase soportada de cobre en los sistemas  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$ , obteniéndose información sobre el grado de dispersión y el estado de oxidación.
8. El sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  presenta una buena actividad en el proceso  $\text{CH}_4$ -SCR, comparable a la que se obtiene con hidrocarburos más reactivos como el propeno, sin la generación de productos colaterales perjudiciales para el medio ambiente como  $\text{HCN}$ ,  $\text{NO}_2$ , etc., y con una gran estabilidad hidrotérmica, lo que constituye uno de los resultados más importantes de este trabajo.
9. La deposición electroforética del sistema  $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$  en láminas de acero austenítico, ha proporcionado una forma de presentación del catalizador que puede ser adecuada en aplicaciones semi-industriales.